ORSAY
Série A
N° d'ordre
9966

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Pierre CHEREAU

CONTRIBUTION A L'ETUDE THERMODYNAMIQUE DES OXYDES DE PLUTONIUM ET DES OXYDES MIXTES URANIUM-PLUTONIUM

Soutenue le 29 juin 1972, devant la Commission d'Examen

MM. DODE — Président

COLLONGUES
GERDANIAN
PASCARD — Examinateurs

ORSAY
Série A
N° d'ordre
956

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Pierre CHEREAU

CONTRIBUTION A L'ETUDE THERMODYNAMIQUE DES OXYDES DE PLUTONIUM ET DES OXYDES MIXTES URANIUM-PLUTONIUM

Soutenue le 29 juin 1972, devant la Commission d'Examen

MM. DODE — Président

COLLONGUES
GERDANIAN
PASCARD — Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été effectué au Centre d'études Nucléaires de Fontenay-aux-Roses dans les laboratoires de la Section d'Etudes des céramiques à base de Plutonium. Que les responsables, Messieurs LALLEMENT et MARIN trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur DODE qui a bien voulu diriger cette thèse; je lui suis reconnaissant d'avoir bien voulu accepter la Présidence de ce jury.

Je remercie Monsieur le Professeur GERDANIAN pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, pour les facilités pratiques qu'il m'a accordées, ainsi que pour les nombreuses et fructueuses discussions et suggestions.

A Monsieur le Professeur COLLONGUES, qui m'a fait l'honneur de bien vouloir être membre de ce jury, j'adresse mes remerciements les plus vifs.

A Monsieur PASCARD qui m'a suggéré ce travail et prodigué de précieux conseils je tiens à témoigner ma profonde gratitude.

C'est à M. DEAN que je dois d'avoir persévéré malgré les difficultés expérimentales et théoriques rencontrées. Je le remercie tout particulièrement d'avoir facilité ce travail.

Je ne saurais trop remercier les techniciens du groupe des oxydes du CEN/FAR pour l'aide constante qu'ils m'ont apportée.

Je remercie enfin les techniciens et secrétaire de la Faculté des Sciences pour leur concours aimable et précieux.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

I. GENERALITES ET METHODE EXPERIMENTALE — Pages

I.1. - Définition des grandeurs de mélange 3

I.1.1 - Energie libre molaire partielle de mélange $g^M_{O_2}$ 3

I.1.2 - Enthalpie molaire partielle de mélange $h^M_{O_2}$ 4

a) Interprétation physique
b) Définition
c) Calcul de $h^M_{O_2}$ à partir de $g^M_{O_2}$ 5

I.1.3 - Entropie molaire partielle de mélange $s^M_{O_2}$ 5

I.2. - Principe de la méthode expérimentale de mesure directe 6

I.3. - Appareillage 8

I.3.1 - Microcalorimètre 8

a) schéma de principe
b) Piles et bloc calorimétrique 9
c) Four
d) Sensibilité et utilisation

I.3.2 - Appareils de mesure 10

I.3.3 - Dispositif de mesure de petites quantités d'oxygène

I.3.4 - Tube laboratoire

I.3.5 - Dispositif de protection 11

a) Capsule en platine
b) Remplissage et soudure

I.4. - Mode opératoire 12

I.5. - Etalonnage 14

I.6. - Préparation des échantillons 15

I.6.1.- Réduction par l'hydrogène

I.6.2 - Réduction par le carbone 16

I.6.3 - Réduction par le métal

I.7. - Examen des échantillons 17

I.7.1 - Mesure de la teneur en oxygène

I.7.2 - Rayons X 18

a) Diffractomètre Philips
b) Rayons X à haute température

I.7.3 - Métallographie 19

I.7.4 - Analyses diverses

II . ETUDE CINETIQUE

II.1. - Généralités 21

II.2. - Analyse micrographique 22

II.2.1 - Principe

II.2.2 - Expériences et résultats 23

II.3. - Mesures de résistivités 24

II.3.1 - Méthode expérimentale 25

II.3.2 - Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes compositions 26

II.3.3 - Exploitation des mesures de résistivités pour les composés Pu O_{2-x} 27

II.3.3.1-Energie d'activation de conduction

II.3.3.2-Défauts prédominants dans Pu O_{2-x} 28

II.4 - Cinétique 30

II.4.1 - Evaluation du coefficient de diffusion chimique

a) Oxydation

b) Utilisation d'une méthode itérative pour calculer $\tilde{D}$ 32

c) Calcul du coefficient d'autodiffusion D_o^* 34

d) Cinétique de réduction 35

II.5. - Conséquences sur les mesures calorimétriques

II.5.1 - Cas de Pu O_{2-x}

II.5.2 - Cas des oxydes mixtes 37

III. RESULTATS ET DISCUSSION

III.1.1 - Rappels sur le système Pu - O 40

III.1.2 - Variation de $h^M_{O_2}$ en fonction de O/Pu 41

III.2.1.- Courbes expérimentales dans le domaine Pu $O_{1,5}$ - Pu O_2 42

III.2.2 - Comparaison avec les résultats de Markin 44

III.2.3 - Conséquences pour le diagramme de phases

III.2.4 - Rayons X à haute température 45

III.2.5 - Entropie molaire partielle de mélange $s^M_{O_2}$ 47

III.3.1 - Variation de $h^M_{O_2}$ (O/Pu) pour $1,40 < O/Pu < 1,60$

III.4.1 - Comparaison avec le système Ce - O 48

III,5.1 - Calculs thermodynamiques à partir des mesures au microcalorimètre 49

III.6. - Détermination des enthalpies de formation dans le système Pu - O 53

III.6.1 - Calorimétrie 54

III.6.2 - Résultats expérimentaux 55

III.6.3 - Calcul des enthalpies de formation de composés dans le domaine $PuO_{1,5}$-$PuO_{1,61}$ 56

III.7.1 - Rappels sur le diagramme ternaire U, Pu - O à haute température 57

III.7.2 - Données thermodynamiques 60

III.8.1 - Mesures microcalorimétriques à 1100°C

III.8.1.1- Faibles teneurs en plutonium

a) Comparaison avec les résultats de Markin obtenus par dérivation de $g^M_{O_2}$ 61

b) Interprétation 62

c) Entropie 63

III.8.1.2- Fortes teneurs en plutonium 64

IV. TRAITEMENT STATISTIQUE

IV.1. - Approche physique du modèle 66

IV.1.1. - Natures des défauts dans PuO_{2-x}

IV.1.2. - Répartition des lacunes et des cations réduits

IV.2. - Fonction de partition 67

IV.3. - Calcul de E 69

IV.3.1. - Energie de formation

IV.3.2. - Energie d'interaction

IV.3.2.1- Energie de répulsion lacune-lacune 70

a) Calcul de u_o

b) Calcul de u_i^o 71

IV.3.2.2- Energie de répulsion cation réduit - cation réduit 72

IV.3.2.3- Energie d'attraction lacune-cation réduit

IV.4. - Calcul de Ω 73

IV.5.1. - Traitement thermodynamique 74

IV.5.2. - Dérivation de l'équation d'équilibre 75

IV.6. - Application 77

IV.6.1. - Paramètres C_A, C_M, L_V, L_e

IV.6.2 - Résultats 78

CONCLUSION

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550017_0029

INTRODUCTION

Les composés des systèmes Pu - O et (U, Pu) - O ont actuellement une très grande importance technologique comme combustibles dans les piles à neutrons rapides. Leur utilisation exige la connaissance d'un certain nombre de grandeurs thermodynamiques et en particulier des grandeurs molaires partielles de mélange de l'oxygène dans ces composés : $g^M_{O_2}$, $s^M_{O_2}$, $h^M_{O_2}$.

Jusqu'ici seule $g^M_{O_2}$ pouvait être mesurée directement à l'aide de techniques expérimentales sûres et éprouvées telles que la méthode des piles à électrolyte solide appliquée par Markin (1) ou bien par la technique des équilibres physico-chimiques entre oxyde et phase gazeuse oxydo-réductrice mise en oeuvre par Atlas (2) et l'on était dans l'obligation d'en déduire $h^M_{O_2}$ et $s^M_{O_2}$ par les relations :

$$h^M_{O_2} = \left(\frac{\partial \frac{g^M_{O_2}}{T}}{\partial \frac{1}{T}} \right)_{O/M} \quad (1) \qquad s^M_{O_2} = -\left(\frac{\partial g^M_{O_2}}{\partial T} \right)_{O/M} \quad (2)$$

où O/M = O/Pu ou O/U + Pu.

Or de nombreux exemples d'oxydes non-stoechiométriques montrent que souvent la relation (1) est soit inapplicable soit trop imprécise (3) . Il semble qu'il en soit également ainsi pour les oxydes PuO_{2-x}. En effet les valeurs de $h^M_{O_2}$

calculées à l'aide de la relation (1) par Markin et par Atlas à partir de leurs propres valeurs expérimentales de $g^M_{O_2}$ sont tout à fait contradictoires (4).

Une nouvelle détermination de $h^M_{O_2}$ s'imposait donc. C'est l'objet de ce travail, consacré essentiellement à la mesure directe de $h^M_{O_2}$ dans les systèmes Pu - O et (U,Pu)- O par une méthode calorimétrique à haute température, utilisant un microcalorimètre du type Tian-Calvet, méthode déjà appliquée à quelques oxydes non-stoechiométriques et en particulier à UO_{2+x} (5).

Nous avons été amenés au cours de cette étude à faire des mesures de cinétique d'oxydation des oxydes PuO_{2-x} par l'air. Nous en avons déduit une valeur moyenne du coefficient de diffusion chimique.

De plus, nous avons pu préciser le diagramme de phases du système Pu - O à 1100°C dans la zone de composition $1,6 < O/Pu < 1,7$ où existait une certaine imprécision, en exploitant nos mesures microcalorimétriques et les résultats d'une étude aux rayons X à haute température.

I.GENERALITES ET METHODE EXPERIMENTALE

I.1 - Définition des grandeurs de mélange

Dans le cas des composés non-stoechiométriques qui nous intéressent, les réactions d'oxydation du type :

$$MO_x + \frac{\delta x}{2} O_2 \longrightarrow MO_{x+\delta x}$$

correspondent à une mise en solution de l'oxygène dans l'oxyde MO_x. Les variations des grandeurs thermodynamiques correspondant à ce type de réaction sont des grandeurs de mélange.

I.1.1 - Energie libre molaire partielle de mélange $g^M_{O_2}$

Ainsi que nous l'avons indiqué dans l'introduction, cette grandeur peut être mesurée directement. On utilise principalement deux méthodes :

a) la technique des piles à électrolyte solide. Sous réserve que certaines conditions soient satisfaites, il est possible de relier $g^M_{O_2}$ à la force électromotrice de la pile pour une composition et une température données.

b) la méthode des équilibres physico-chimiques entre oxyde et phase gazeuse oxydo-réductrice. Elle permet de connaître la pression partielle d'oxygène pO_2 en équilibre avec l'oxyde pour une composition et une température déterminées. $g^M_{O_2}$ s'exprime alors par la relation :

$$g^M_{O_2} = RT \log pO_2$$

I.1.2 - Enthalpie molaire partielle de mélange $h^M_{O_2}$

a) Interprétation physique

Lorsqu'on ajoute une mole d'oxygène à une masse infinie d'oxyde MO_x à la température T dans les conditions standard, selon le processus :

$$\infty\ MO_x + O_2 \longrightarrow \infty\ MO_x$$

la variation d'enthalpie de la réaction est alors l'enthalpie molaire partielle de mélange de l'oxygène dans l'oxyde à la température T, notée $h^M_{O_2}$. L'expression de cette grandeur est :

$$h^M_{O_2} = h_{O_2} - h^\bullet_{O_2} \qquad \text{où}$$

h_{O_2} est l'enthalpie molaire partielle de l'oxygène dissous dans l'oxyde et $h^\bullet_{O_2}$ est l'enthalpie molaire de l'oxygène gazeux pur à l'état parfait à T• et sous une atmosphère.

b) Définition

Soit la réaction effectuée dans les conditions standard à la température T :

$$\frac{mx}{2}\ O_2 + mM \longrightarrow m\ MO_x$$

La variation d'enthalpie $\Delta H^\bullet$ est l'enthalpie de formation standard de $m\,MO_x$.

Soient $h^\bullet_{O_2}$, $h^\bullet_M$, $H^\bullet$ les enthalpies molaires standard à T• de l'oxygène, M et MO_x respectivement. Par définition même de h_{O_2}, l'enthalpie molaire partielle de l'oxygène dans l'oxyde, nous avons :

$$h_{O_2} = \left(\frac{\partial mH^\bullet}{\partial n_{O_2}} \right)_{T.P.m} \quad \text{où} \quad n_{O_2} = \frac{mx}{2}$$

or $\Delta H^\bullet = mH^\bullet - \frac{mx}{2} h^\bullet_{O_2} - mh^\bullet_M$

donc $h_{O_2} = \frac{\partial}{\partial n_{O_2}} (\Delta H^\bullet + \frac{mx}{2} h^\bullet_{O_2} + mh^\bullet_M)_{T.P.m}$

$$= \left(\frac{\partial \Delta H^\bullet}{\partial n_{O_2}} \right)_{T.P.m} + h^\bullet_{O_2}$$

soit $h^M_{O_2} = h_{O_2} - h^\bullet_{O_2} = \left(\frac{\partial \Delta H^\bullet}{\partial n_{O_2}} \right)_{T.P.m}$

c) Calcul de $h^M_{O_2}$ à partir de $g^M_{O_2}$

A partir de l'équation de Gibbs-Helmoltz, on obtient :

$$h^M_{O_2} = \left(\frac{\partial \frac{g^M_{O_2}}{T}}{\partial \frac{1}{T}} \right)_{O/M}$$

Il est difficile d'apprécier les erreurs sur $h^M_{O_2}$ ainsi calculée car les erreurs expérimentales sur $g^M_{O_2}$ sont en général mal connues; mais force est de constater que pour les oxydes suffisamment étudiés, comme FeO_{1+x} ou UO_{2+x}, pour lesquels on dispose de résultats provenant de différents laboratoires, il y a systématiquement de graves écarts entre les $h^M_{O_2}$ calculées par cette relation, alors qu'on observe en règle générale un bon accord entre les diverses déterminations expérimentales de $g^M_{O_2}$.

I.1.3. - Entropie molaire partielle de mélange $s^M_{O_2}$

Si l'on a pu mesurer $g^M_{O_2}$ et $h^M_{O_2}$, $s^M_{O_2}$ s'obtient directement par la relation :

$$s^M_{O_2} = \frac{h^M_{O_2} - g^M_{O_2}}{T}$$

Si l'on ne dispose que de $g^M_{O_2}$, on se heurte aux mêmes difficultés que précédemment en utilisant la méthode de dérivation :

$$s^M_{O_2} = - \left(\frac{\partial g^M_{O_2}}{\partial T}\right)_{O/M}$$

I.2 - Principe de la méthode expérimentale de mesure directe

Nous envoyons de petites quantités d'oxygène, δn_{O_2} mole, sur l'oxyde placé sous vide dans le tube laboratoire du microcalorimètre à la température T et nous mesurons les quantités de chaleur dégagées : δq.

En tenant compte des conditions de réaction, il est possible de relier $h^M_{O_2}$ et δq sous réserve que certaines conditions soient satisfaites.

En admettant que l'équilibre thermodynamique soit atteint, la réaction d'oxydation peut s'écrire :

$$\alpha\ MO_{2\pm x} + \delta n_{O_2}\ O_2 \longrightarrow \alpha\ MO_{2\pm x'} \qquad (3)$$

où

$$x' = x + \frac{2\ \delta n_{O_2}}{\alpha}$$

Elle est effectuée à la température T dans une enceinte de volume constant. Dans ces conditions, son effet thermique qui peut être éventuellement différent de la quantité de chaleur mesurée δq est égal à sa variation d'énergie interne, que nous représenterons par $\delta \Delta U_{T.V.}$ où $\Delta U_{T.V}$ est la variation d'énergie interne pour la réaction de formation de $\alpha\ MO_{2\pm x}$ à partir de métal et d'oxygène, effectuée à température T dans

une enceinte de volume constant.

Nous avons vu précédemment que l'enthalpie molaire partielle de mélange de l'oxygène pouvait s'écrire :

$$h^M_{O_2} = \left(\frac{\partial \Delta H^\circ}{\partial n_{O_2}}\right)_{T.P.\alpha}$$

où ΔH° est l'enthalpie de formation standard de $\alpha\ MO_{2\pm x}$ à la température T.

Or $$\left(\frac{\partial \Delta H^\circ}{\partial n_{O_2}}\right)_{T.P.\alpha} \# \frac{\delta \Delta H_{T.P.\alpha}}{\delta n_{O_2}}$$

où $\delta \Delta H_{T.P.\alpha}$ est la variation d'enthalpie pour la réaction (3) dans les conditions standards à la température T. L'approximation consiste à assimiler la pente de la tangente à la courbe $\Delta H^\circ(n_{O_2})$ tracée à T.P.α constants, à celle de la corde joignant deux points dont les abscisses ne diffèrent que de δn_{O_2}. Elle est d'autant meilleure que $\frac{2\delta n_{O_2}}{\alpha} = \delta x$ est plus petit.

On a toujours : $\delta \Delta H_{T.P.\alpha} = \delta \Delta U_{T.P.\alpha} + \delta \Delta (PV)_{T.P.\alpha}$

$$= \delta \Delta U_{T.P.\alpha} - \delta n_{O_2} RT$$

On peut de plus démontrer que :

$$\delta \Delta U_{T.P.\alpha} \# \delta \Delta U_{T.V.\alpha}$$

Donc que : $$h^M_{O_2} \# \frac{\delta \Delta U_{T.V.\alpha}}{\delta n_{O_2}} - RT$$

Or $\delta q = - \delta \Delta U_{T.V.\alpha} + \varepsilon$ où ε est la quantité de chaleur qui reste encore à échanger à partir du moment où le microcalorimètre ne détecte plus aucun effet thermique, la mesure de δq étant par conséquent terminée.

On pourra donc calculer $h^M_{O_2}$ à partir de δq par la relation :

$$h^M_{O_2} = - \frac{\delta q}{\delta n_{O_2}} - RT$$

si on démontre que ϵ est négligeable devant δq, ce qui exige qu'une étude de la cinétique d'oxydation des oxydes par l'oxygène soit faite.

I. 3 - Appareillage

I.3.1 - Microcalorimètre

C'est un appareil du type Tian-Calvet modifié pour travailler à haute température (6). Son principe de fonctionnement est celui d'un fluxmètre thermique dont les éléments de détection sont deux piles thermoélectriques montées en opposition.

a) Schéma de principe

Nous avons représenté ci-dessous le schéma de principe de l'appareil (Figure 1).

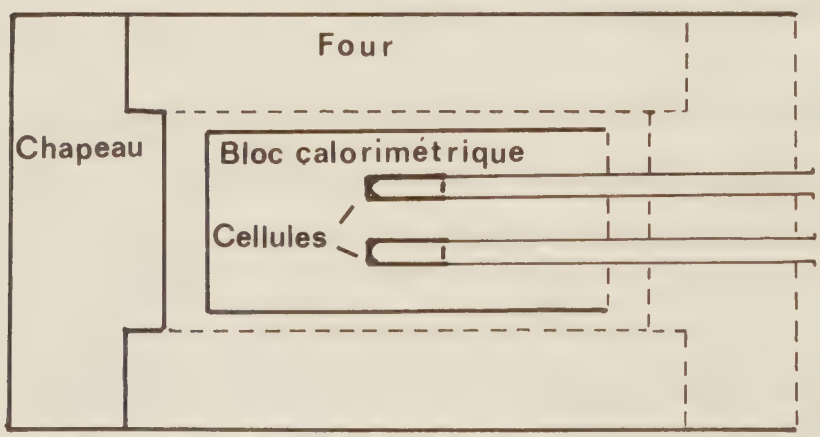


Fig.1

b) Piles et bloc calorimétrique

Une thermopile comprend un ensemble de thermocouples platine-platine rhodié 13% placés en série et enroulés sur des anneaux d'alumine, chaque pile comportant 640 soudures.

Le bloc calorimétrique cylindrique où viennent se loger les deux thermopiles est en alliage de kanthal ; (figures 2 et 3). L'isolement des thermocouples est obtenu au moyen de tiges d'alumine.

c) Four

Afin d'assurer une bonne homogénéité de température dans le bloc calorimètre et d'éviter ainsi les perturbations thermiques, on le chauffe sur toute sa surface par un four de symétrie cylindrique, fermé par deux chapeaux (Figure 4). Ce four est alimenté par une tension stabilisée qui permet de maintenir la température constante à mieux de un degré pendant plusieurs jours.

d) Sensibilité et utilisation

Le microcalorimètre opère à la sensibilité de 5.10^{-5} cal/sec mm pour laquelle il conserve une bonne stabilité de zéro; il est apparu que les meilleures conditions d'utilisation se situaient vers 1100°C, aussi bien en ce qui concerne les échanges de chaleur entre le tube laboratoire et la pile qu'en ce qui concerne les fluctuations et les irrégularités de la ligne de base. C'est à cette température que nous avons choisi de travailler.

Fig.2 Bloc et cellule calorimétriques

Fig.3 Bloc calorimétrique monté

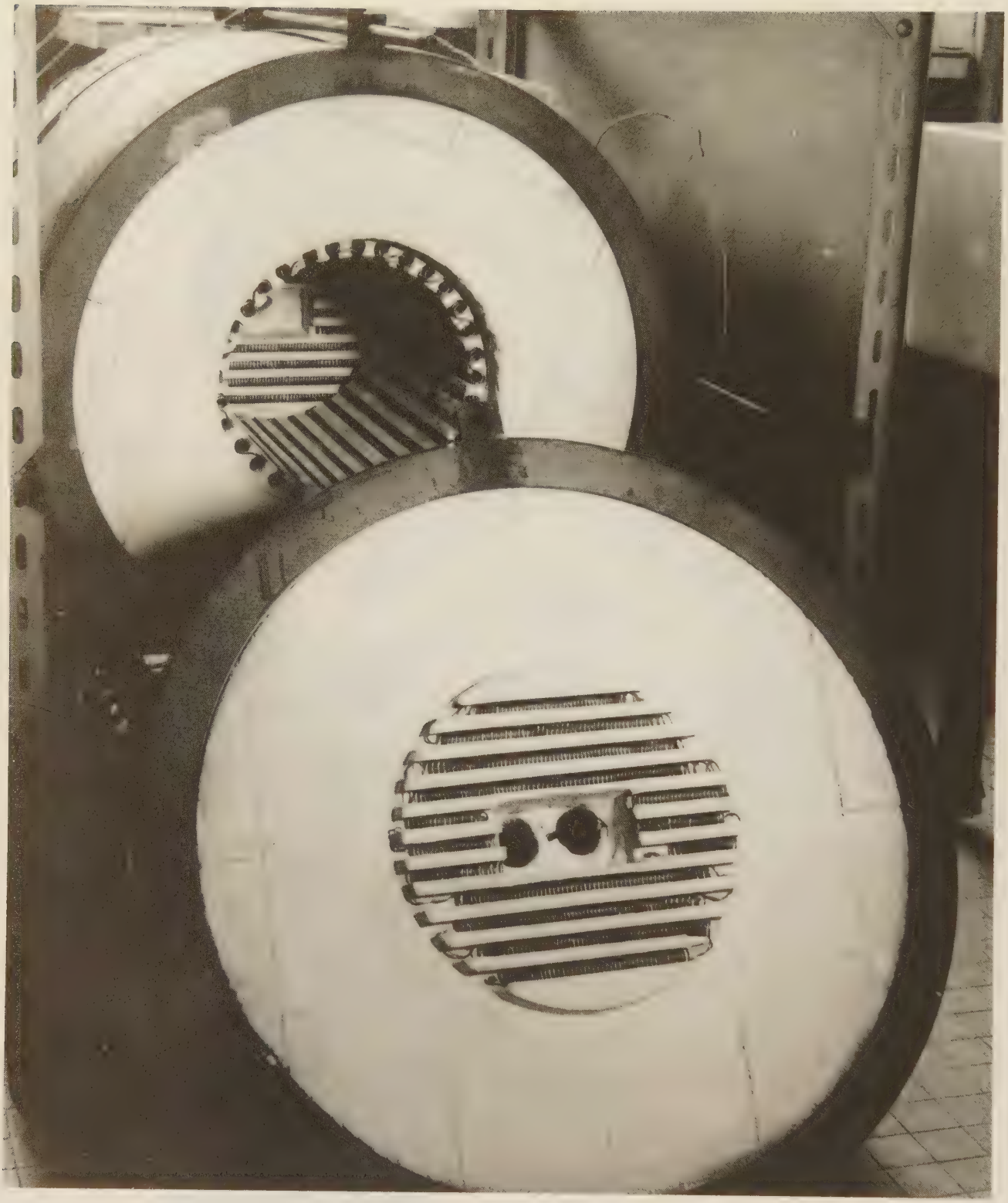


Fig.4 Four

I.3.2 - Appareils de mesure

L'amplitude des signaux détectés aux bornes du dispositif différentiel étant de l'ordre de 10^{-8}V., il a été nécessaire de les amplifier avant de les enregistrer. Nous avons utilisé un amplispot et un graphispot SEFRAM, qui sont particulièrement bien adaptés à ce genre de mesure; l'utilisation d'une tension stabilisée permet d'éliminer la plupart des parasites que l'on rencontre lorsqu'on atteint ces seuils de détection.

I.3.3. - Dispositif de mesure de petites quantités d'oxygène

La dernière partie du dispositif est constituée par un ensemble en verre (Figure 5). L'élément principal en est une jauge de Mac Leod qui permet à la fois de suivre l'évolution de la pression dans l'enceinte, en cours de réaction, et de mesurer avec une grande précision de très petites quantités d'oxygène δn_{O_2} de l'ordre de 2.10^{-5} mole. Ces quantités sont déterminées à l'aide du tube calibré de la jauge de Mac Leod, les pressions sont lues par différence de hauteur de mercure mesurée au cathétomètre; après correction de température, nous connaissons les δn_{O_2} à 0,1% près.

I.3.4 - Tube laboratoire

Le tube laboratoire est en verre de silice transparente; il vient se loger exactement à l'intérieur d'une des piles thermoélectriques, l'autre servant de référence. Il résiste très bien aux chocs thermiques lorsqu'on l'introduit ou le

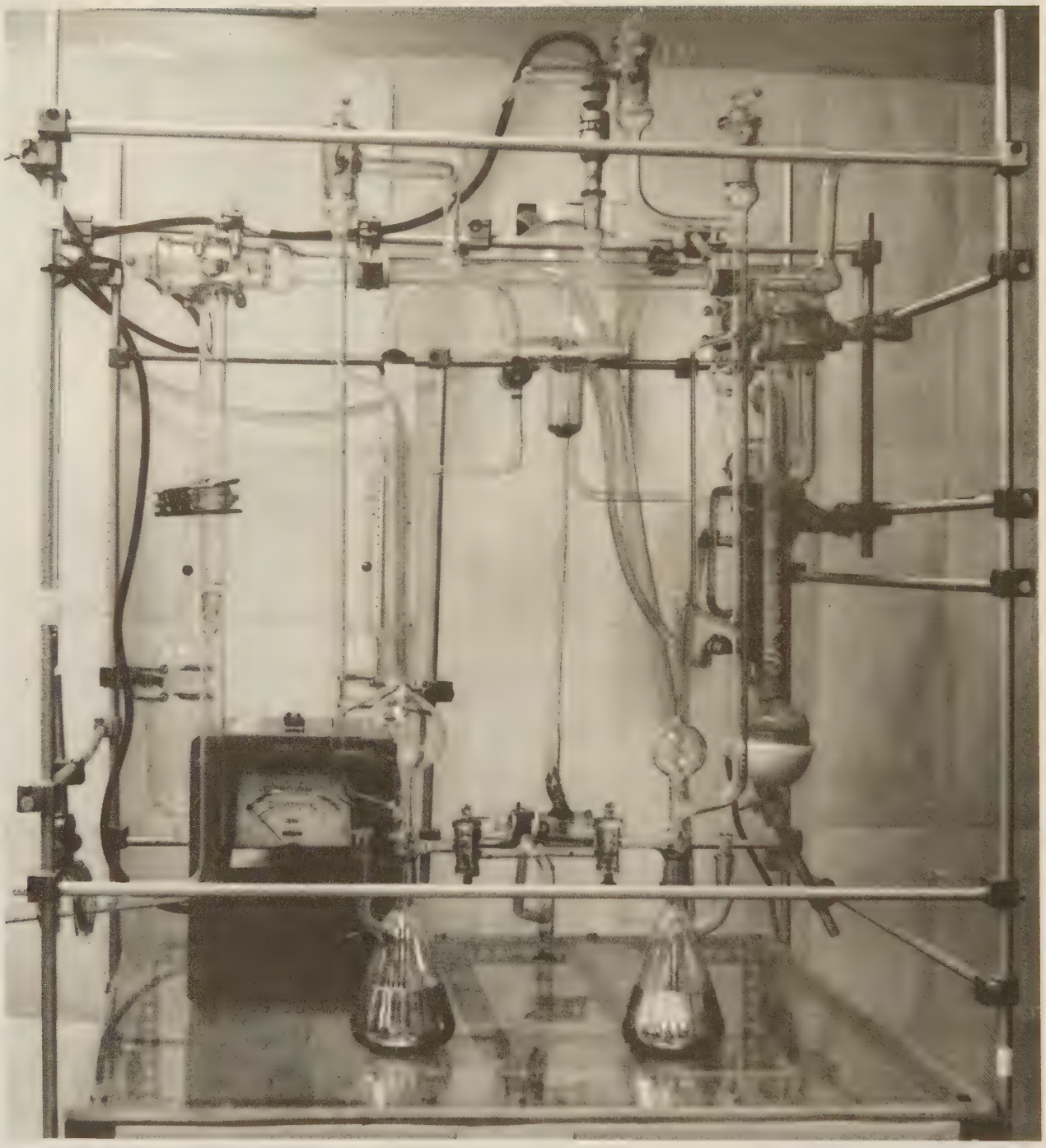


Fig.5 Installation en verre et jauges de Mac-Leod

sort du bloc calorimétrique et présente une très bonne étanchéité même à 1100°C.

I.3.5 - Dispositif de protection

a) Capsule en platine

Les composés du plutonium étant très toxiques, il a été nécessaire, devant l'impossibilité de placer l'appareil en boîte à gants, de concevoir un dispositif de protection. Celui-ci devait répondre à deux conditions principales :

- éviter toute contamination du tube laboratoire, en particulier par l'intermédiaire des aérosols.

- permettre à l'oxygène d'arriver facilement et rapidement au contact de l'échantillon.

Nous avons placé les composés du plutonium dans des capsules cylindriques en platine, de 15 mm de hauteur et 10 mm de diamètre, possédant un fond en platine fritté et fermées par un couvercle ajusté (Figure 6). La taille moyenne des pores du fritté se situe entre 1 et5 μ, ce qui est inférieur aux normes de sécurité admises et permet le libre passage de l'oxygène. Ces capsules nous ont été fournies par la Société LYON-ALEMAND.

b) Remplissage et soudure

Avant d'y placer un échantillon, on introduit dans la capsule une bague d'alumine frittée afin d'éviter le contact avec le platine et une diffusion possible. Le remplissage s'effectue dans la partie contaminée en plutonium de la boîte

Fig.6 Capsule en platine et bague d'alumine

à gants dans laquelle on fait la soudure. Le couvercle est soudé dans la partie inactive de la boîte par fusion à l'arc sous hélium, en courant continu. Pendant la soudure, la capsule est placée dans un mandrin cylindrique en acier inoxydable pour faciliter l'évacuation des calories de chauffage.

Nous avons vérifié, au cours d'essais préliminaires, effectués en l'absence d'oxyde de plutonium, qu'il n'y avait pas de réaction entre le platine de la capsule et l'oxygène, qui aurait produit un effet thermique parasite, ni d'adsorption de l'oxygène sur le fritté de platine.

I.4 - Mode opératoire

L'échantillon étant en place et le couvercle de la capsule soudé à l'arc, l'ensemble est dégazé à température ambiante dans le tube laboratoire dont on a vérifié l'étanchéité. Ce test est important car au moment de l'introduction dans le bloc calorimétrique, l'ensemble capsule-échantillon est porté rapidement à 1100°C et l'oxydation, en cas de fuite est rapide.

On poursuit le dégazage à chaud pendant quarante huit heures environ, le tube laboratoire étant placé dans la cellule de mesure . On introduit dans la seconde cellule calorimétrique un tube en verre de silice vide afin de rééquilibrer le montage différentiel et de recueillir une tension pratiquement nulle aux bornes du circuit de mesure. C'est grâce à ce rééquilibrage des cellules que nous pouvons en particulier compenser l'effet thermique constant provoqué par l'auto-

irradiation du plutonium.

L'enregistrement de la tension résiduelle après rééquilibrage, qui constitue le zéro des thermogrammes, permet de faire une première remarque : la ligne de base présente une dérive importante pendant toute la durée du dégazage, soit environ quarante huit heures.On a constaté que cela était dû à la cristallisation progressive des tubes en verre de silice neufs. Lorsque ce phénomène est terminé, la ligne de base est bien rectiligne et ne dérive plus, les mesures peuvent alors commencer.

On isole ainsi le tube laboratoire du groupe de pompage et on procède aux envois successifs d'oxygène; la durée d'enregistrement pour un envoi d'oxygène est de trente minutes environ; comme nous l'avons indiqué précédemment, nous suivons quantitativement l'évolution de la pression d'oxygène en cours d'oxydation à l'aide d'une jauge de Mac Leod; nous constatons que 90% de l'oxygène est consommé en 3 minutes environ et le reste au bout de 10 minutes; nous ne détectons plus aucun effet thermique après 30 minutes.

La quantité de chaleur dégagée pendant l'oxydation est représentée par un thermogramme dont l'aire lui est proportionnelle. Pour déterminer le coefficient de proportionnalité il est nécessaire d'étalonner l'appareil.

Toutes les aires enregistrées ont été mesurées à l'aide d'un planimètre Coradi avec une précision meilleure que 0,5%.

Pour les oxydes de plutonium, la fin de la série d'expé-

riences coïncide avec l'obtention de la composition (O/Pu)=2. Si l'on ajoute une quantité d'oxygène supplémentaire, celle-ci n'est pas consommée et on observe aucun effet thermique. Avec les oxydes mixtes (U,Pu) O_{2+x}, nous arrêtons les envois d'oxygène lorsque la pression partielle d'oxygène en équilibre avec l'oxyde devient détectable à la jauge de Mac Leod : pO_2 supérieure à 10^{-5} torr; dans ce cas l'oxygène est consommé très lentement, et nous n'avons pas attendu l'équilibre thermodynamique, par conséquent nos mesures de pO_2 ne permettent pas de calculer $g^M_{O_2}$.

I.5 - Etalonnage

Il s'agit de mesurer le coefficient k de la relation :

$$\delta q = k.S \text{ (aire)}$$

dont la validité a été démontré par ailleurs (7).

Il est nécessaire de faire un étalonnage chimique à l'aide d'une réaction d'oxydation connue, dans des conditions très voisines de celles de la réaction étudiée, tant en ce qui concerne les valeurs de $\frac{\delta q}{\delta n_{O_2}}$, que la forme même des thermogrammes. La réaction :

$$Th + O_2 \rightarrow Th\ O_2$$

s'est trouvée bien convenir. $Th\ O_2$ est le seul oxyde solide formé à 1100°C et nous connaissons par ailleurs son enthalpie de formation à cette température (8).

Nous avons constaté que le coefficient d'étalonnage variait au cours du temps, ce qui nous a conduit à étalonner

le microcalorimètre immédiatement après chaque série d'expériences sur les oxydes de plutonium. Nous avons vérifié que les déterminations d'une même grandeur faites à plusieurs mois d'intervalle, avec des coefficients d'étalonnage chimique différents, étaient très voisines.

La réaction d'oxydation du thorium ne fait pas intervenir de phénomènes de diffusion et d'homogénéisation, et seule la partie externe s'oxyde en ThO_2. On peut donc craindre, qu'après un certain nombre d'oxydations, les conditions d'échange de chaleur soient perturbées par la présence de la couche de thorine. Nous avons vérifié, en effet, que deux coefficients obtenus, l'un avec du thorium pur, l'autre avec du thorium recouvert d'une couche relativement épaisse de ThO_2, étaient différents. Il importe donc d'opérer avec un échantillon présentant une grande surface de réaction, ce qui est le cas du thorium Van Arkel, et surtout d'en changer fréquemment afin d'éviter l'accumulation de ThO_2. Dans la pratique nous n'avons pas effectué plus de 10 à 15 envois d'oxygène par étalonnage.

I.6 - Préparation des échantillons

On prépare PuO_2 par calcination à 800°C de l'oxalate de plutonium pendant quatre heures.

I.6.1 - Réduction par l'hydrogène

Il est facile de réduire PuO_2 par l'hydrogène ou un mélange argon-10% H_2 jusqu'à la composition (O/Pu) = 1,70.

On réduit également les oxydes mixtes jusqu'à la même

valence du plutonium : $V_{Pu} = 3,4$.

Pour obtenir des compositions plus basses, on doit utiliser le carbone ou le métal, ou bien l'hydrogène très pur (moins de 1.10^{-6} d'eau), ce qui n'est pas réalisable avec notre dispositif.

I.6.2 - Réduction par le carbone

La réduction de MO_2 , où M = Pu ou U + Pu, par le carbone fournit des oxydes sous-stoechiométriques suivant la réaction :

$$MO_2 + xC \rightarrow MO_{2-x} + x\,\uparrow CO$$

Le mélange de poudres MO_2 + carbone est obtenu mécaniquement, puis comprimé sous forme de pastilles cylindriques. Celles-ci sont frittées sous vide entre 1600 et 1750°C pendant dix heures (9). La teneur résiduelle en carbone, inférieure à 100.10^{-6}, est comparable à celle obtenue par réduction sous hydrogène.

I.6.3 - Réduction par le métal

La réduction par le métal est effectuée par l'intermédiaire de l'hydrure qui se décompose à basse température ; la réaction est la suivante :

$$(1 - x)\,MO_2 + x\,MH_3 \rightarrow MO_{2-x} + \frac{3x}{2}\,\uparrow H_2$$

Pour cette technique, deux paliers de température sont nécessaires, l'un vers 300-400°C pour permettre à l'hydrure de se décomposer, l'autre vers 500-600°C pour que le métal réduise MO_2 avant de se vaporiser.

Schéma de fabrication

$$Pu\,O_2 + (\,UO_2\,)$$

ou $Pu\,O_2 + Pu + (\,UO_2 + U\,)$

ou $Pu\,O_2 + (UO_2) + C$

↓

Mélange mécanique

↓

Pastillage

↓

Frittage et réaction
sous vide ou sous hydrogène

Les échantillons cylindriques ont environ 6 mm de diamètre et 10 mm de hauteur, leur densité est comprise entre 90 et 95% de la densité théorique et leur teneur en impuretés reste toujours inférieure à 2000.10^{-6}.

I.7 - Examen des échantillons

Dans la série des manipulations qui précèdent ou qui suivent le passage des échantillons au microcalorimètre, nous sommes conduits à effectuer un certain nombre d'examens.

I.7.1 - Mesure de la teneur en oxygène

On détermine avant chaque série d'expérience le rapport oxygène/métal = O/M. Cette opération est effectuée par gravimétrie , en oxydant à 800°C jusqu'à O/M = 2 dans l'oxygène sec les oxydes de plutonium, ou dans l'hydrogène saturé de vapeur d'eau à 20°C les oxydes mixtes (10).

Cette mesure est également faite en fin d'expérience pour vérifier les compositions finales; pour $Pu\,O_2$ et aussi

(U, Pu) O_{2+x} une simple pesée à 0,1 mg près de l'échantillon oxydé, permet de vérifier que son augmentation de poids correspond bien à l'oxygène consommé et qu'il n'y a pas eu de pollution accidentelle de l'échantillon.

I.7.2 - Rayons X

a) Diffractomètre PHILIPS

Après fabrication, les échantillons sont examinés au diffractomètre à la température ambiante, ce qui permet de déterminer le nombre et la nature des phases. La présence d'une seconde phase peut être facilement mise en évidence par cette méthode à partir d'une teneur de 2 à 3%; avec cette technique, nous avons toujours observé, à la fin d'une série d'expériences sur PuO_{2-x} au microcalorimètre, un produit monophasé de structure cubique à faces centrées qui est donc PuO_2 (11).

b) Rayons X à haute température

La chambre de diffraction utilisée est une chambre UNICAM de rayon 95 mm. Le régime de fonctionnement du générateur est 40 kV/20 mA pour une anticathode de cuivre. Un monochromateur Johansson focalise le faisceau à l'entrée de la chambre de diffraction; les raies de diffraction en retour focalisées sur le film photographique sont particulièrement fines. Il faut 24 heures pour rendre parfaitement visibles les raies de surstructure peu intenses de Pu $O_{1,61}$ sur lesquelles nous reviendrons plus loin.

La cassette du porte-film a été modifiée en montage de Straumanis. L'étalonnage en température a été obtenu par mesure du paramètre du platine en poudre préalablement recuit, dont la valeur à 20°C est a = 3,9223 Å et dont on connait la loi de dilatation (12). La pression doit être maintenue constante à l'intérieur de la chambre pour que les températures soient reproductibles : $p = 5.10^{-2}$ torr. Les clichés provenant de cette chambre donnent à haute température le même type de renseignements qu'avec le diffractomètre, avec la même sensibilité.

I.7.3 - Métallographie

L'examen micrographique à la température ambiante permet de détecter très facilement une seconde phase dont la teneur est supérieure ou égale à 1%; cette méthode est également utilisée en fin d'essai. Après polissage sur des plateaux diamantés et des plateaux en liège recouverts de poudre de diamant, les échantillons sont attaqués chimiquement par un bain chaud d'acide nitrique N/10 et de bisulfite de sodium (13) Toutes les micrographies effectuées sur les composés totalement oxydés PuO_2 ont montré des produits monophasés en accord avec ce qu'on attendait.

I.7.4 - Analyses diverses

Les analyses des impuretés de nos produits ont été effectuées par spectrographie d'émission.

Exemple d'une analyse d'un échantillon PuO_{2-x} ; teneur des

des impuretés en 10^{-6}.

C	Al	Ag	B	Ca	Cr	Cu	Fe	K
≤ 100	20	1	< 0,5	1000	10	< 10	50	≤50
Li	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Si	Sn	Zn
<5	10	≤ 5	10	10	< 10	20	<5	≤80

La teneur en Pu est mesurée par potentiométrie après mise en solution (14). Les teneurs isotopiques dans les oxydes simples et les oxydes mixtes ont été déterminées par spectrométrie de masse.

Exemple d'une analyse isotopique sur un oxyde mixte:

^{235}U	^{238}U	^{239}Pu	^{240}Pu	^{241}Pu	^{242}Pu
0,416	99,583	89,786	9,245	0,907	0,061

II - ETUDE CINETIQUE

II - 1 - Généralités

Comme nous l'avons vu dans le principe de la méthode expérimentale de mesure directe de $h^M_{O_2}$, il est nécessaire de connaître la cinétique de réaction des oxydes avec l'oxygène pour justifier l'utilisation de la relation :

$$h^M_{O_2} = -\frac{\delta q}{\delta n_{O_2}} - RT$$

Or on ne possédait aucune donnée expérimentale relative à ces réactions et en particulier on ne connaissait pas le coefficient de diffusion chimique.

Quelques observations laissent cependant supposer que les cinétiques sont favorables :

- dès la température ambiante, les oxydes fortement réduits ont tendance à s'oxyder spontanément à l'air sec.

- Lorsqu'on détermine la composition d'échantillons par gravimétrie, on constate que la prise d'oxygène est rapide et qu'ils sont saturés au bout de quelques minutes.

Dans le cadre de notre étude, il était toutefois nécessaire de posséder des données plus précises sur la diffusion.

Nous avons utilisé deux méthodes différentes :

- une analyse micrographique d'échantillons après réaction, qui nous a révélé d'une façon semi-quantitative que les produits s'oxydent très rapidement en profondeur en PuO_2 .

- une méthode fondée sur la mesure de la variation de la conductivité électrique sous mélange CO - CO_2 qui nous a permis d'évaluer le coefficient de diffusion chimique moyen dans PuO_{2-x} à 1080°C.

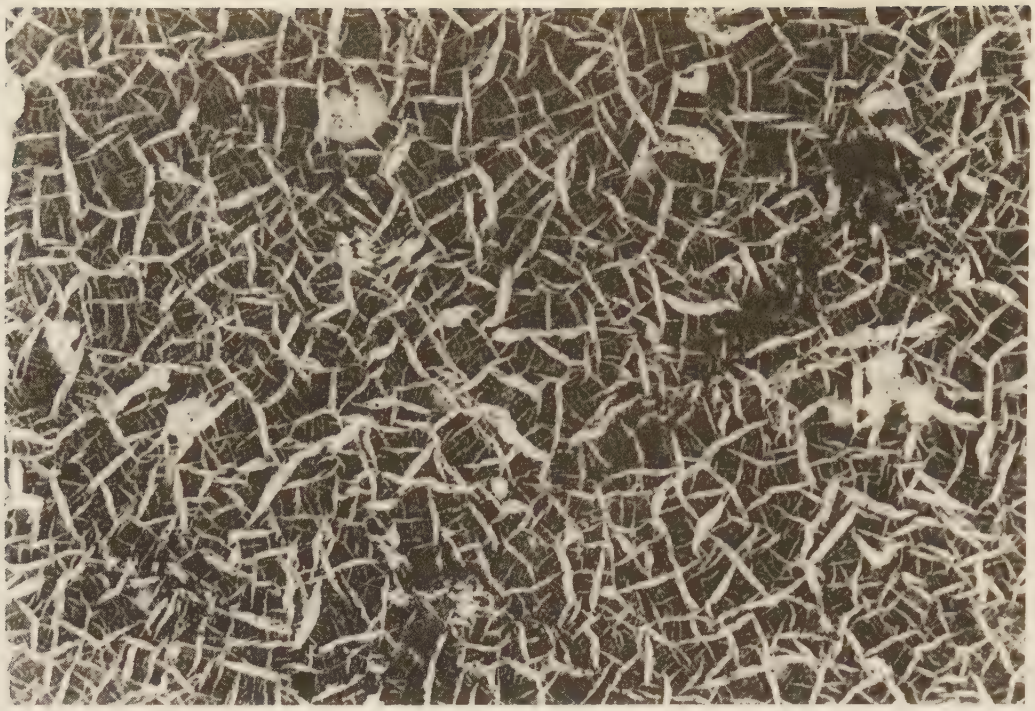
II.2 - Analyse micrographique

Une micrographie radiale, après refroidissement rapide d'un échantillon cylindrique en cours d'oxydation peut nous renseigner sur son degré d'homogénéisation.

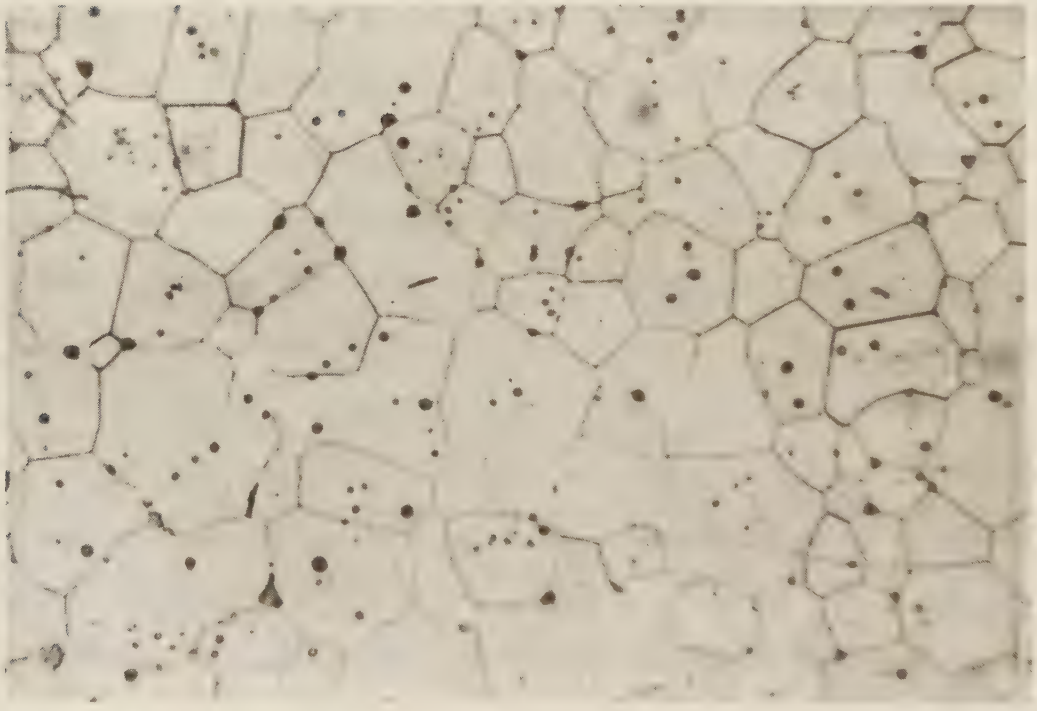
II.2.1 - Principe

L'examen du diagramme de phases du système Pu - O, que nous présenterons en détail au chapitre III, nous indique que les oxydes de composition globale telle que $1,52 < O/Pu < 1,98$ sont constitués, aux températures inférieures à 300°C environ, de deux phases $PuO_{1,52}$ et $PuO_{2-\varepsilon}$. Celles-ci apparaissent effectivement, ainsi qu'on peut le constater par étude aux rayons X, lorsqu'on refroidit, pas trop rapidement, tout oxyde de la phase PuO_{2-x} ; l'utilisation d'un quantimètre, qui permet de mesurer la quantité de chaque phase, nous renseigne sur la composition de l'oxyde de départ. La figure suivante (7) montre les micrographies obtenues avec des échantillons de composition $O/Pu = 1,7$ et $O/Pu = 2,0$. Pour cette dernière composition, la proportion de $PuO_{1,52}$ est évidemment nulle et on remarque l'aspect monophasé typique de PuO_2.

On conçoit que cette technique puisse révéler un gradient de composition O/Pu dans un échantillon en cours d'oxydation sur des coupes perpendiculaires à l'axe du cylindre. En



Micrographie d'un échantillon
$PuO_{1,7}$ biphasé



Micrographie d'un échantillon
PuO_2 monophasé

Figure 7

particulier, dans le cas le plus défavorable pour lequel tout l'oxygène consommé forme uniquement une couche superficielle d'oxyde supérieur PuO_2 et ne diffuse pratiquement pas dans la partie sous-oxydée pendant le temps de l'expérience, nous devrons observer une micrographie caractérisée par une couche externe monophasée, dont l'aspect est schématisé sur la figure (8).

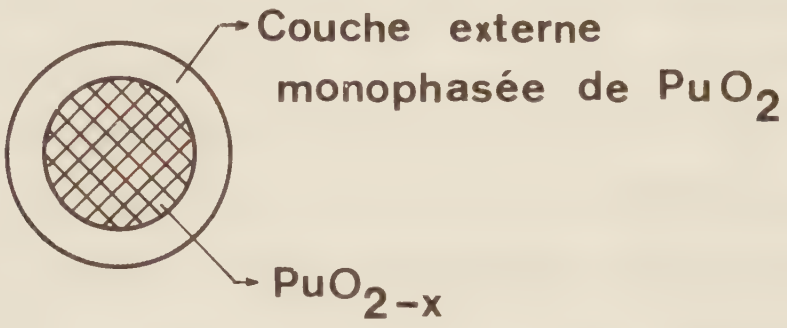


Fig.8

II.2.2. - Expériences et résultats

Les essais ont été effectués sur des cylindres d'environ 6 mm de diamètre et 10 mm de hauteur, identiques à ceux utilisés au microcalorimètre et de composition O/Pu = 1,7.

Nous disposons en boîte à gants d'un petit four ADAMEL réglé par un pyrectron; les échantillons sont placés dans un tube en verre de silice et chauffés préalablement à 900°C sous un vide de l'ordre de 10^{-2} torr, un robinet à deux voies permet l'introduction de la quantité d'oxygène nécessaire pour atteindre PuO_2. Les durées de réaction et de diffusion peuvent

être déterminées de façon suffisamment précise, car nous avons la possibilité de retirer rapidement le four; l'échantillon se refroidit alors jusqu'à la température ambiante en moins de deux minutes, dans la boîte à gants, sous ventilation forcée. Les produits sont ensuite transférés dans la chaîne de micrographie où on procède à divers examens : examen brut de polissage, examen après attaque chimique.

On contrôle dans certains cas la nature des phases en présence par rayons X.
Nous avons constaté qu'en dix minutes l'oxygène était totalement consommé.

L'étude micrographique permet de tirer les conclusions suivantes:

- au-delà de dix minutes d'oxydation, l'échantillon est homogène et de composition PuO_2.

- pour une durée d'oxydation de cinq minutes, la micrographie présente des traces de la seconde phase, mais cela est normal car tout l'oxygène n'est pas consommé.

Ces expériences ne donnent évidemment que des renseignements semi-quantitatifs, puisqu'on ne peut déceler par métallographie que des concentrations de seconde phase d'environ 1%.

II.3 - Mesures de résistivités.

Nous avons voulu confirmer par des mesures directes du coefficient de diffusion chimique les conclusions favorables précédentes.

Il existe plusieurs méthodes pour mesurer ce coefficient de diffusion qui utilisent l'évolution d'une propriété physique au cours de l'oxydation.

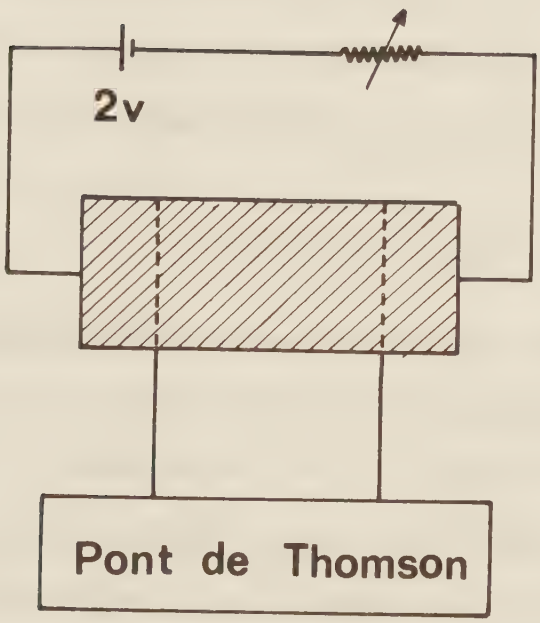
La mesure de la résistivité électrique ρ est un moyen simple et relativement sensible pour l'étude des composés non-stoechiométriques. La variation de ρ, qui est considérable en fonction de la concentration en défauts,peut donner des indications sur leur nature. Nous avons donc mesuré la résistivité de PuO_{2-x} entre 700 et 1200°C.

II.3.1 - Méthode expérimentale

Nous avons utilisé des échantillons cylindriques d'environ 6 mm de diamètre et 10 mm de hauteur. Un courant continu produit par une pile de 2 volts est amené aux extrêmités de l'échantillon. La mesure de la résistance est effectuée entre deux trous parallèles percés à une distance de 6 mm selon un diamètre, par l'intermédiaire de fils de platine reliés à un pont de Thomson (Figure 9).
Ce montage permet de diminuer les résistances de contact. Les amenées de courant en platine ont été remplacées par du tantale dans le cas des oxydes fortement réduits, pour éviter la diffusion du platine.

L'installation de mesure comprend un four de traitement relié à un groupe de pompage, un générateur de mélanges $CO - CO_2$ et une jauge à oxygène permettantde mesurer la pression d'oxygène du mélange gazeux (15). Cette jauge a été construite sur le principe de la mesure du potentiel d'oxygène à l'aide d'une

Schema



Echantillon : PuO_{2-x}

Fig 9

pile à électrolyte solide conducteur ionique d'oxygène.

Les échantillons frittés ont été préparés selon la méthode habituelle. A partir d'oxyde de composition initiale $PuO_{1,77}$, nous avons obtenu des échantillons plus oxydés par réaction à 800°C avec une quantité connue d'oxygène. Pour les faibles écarts à la stoechiométrie, les oxydes ont été réduits in situ sous CO; leur composition étant ensuite déduite de la pression d'oxygène en équilibre, mesurée à la jauge à oxygène et des données de Markin (1). Ces échantillons provenaient d'un même lot de fabrication et un dosage des impuretés métalliques effectué sur l'un d'eux par spectrographie d'émission a donné les résultats suivants ;

	Ag	Al	B	Ca	Cr	Cu	Fe	K
10^{-6}	< 1	< 10	< 0,5	300	10	<10	40	<50
	Li	Mg	Mn	Na	Ni	Si	Zn	
10^{-6}	< 5	10	10	< 10	<10	10	<80	

II.3.2. - Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes compositions

Les résultats des mesures, effectuées sous vide secondaire, mettent en évidence (Figure 10), pour chaque composition une variation linéaire de $\log \sigma \left(\frac{1}{T} \right)$, où σ est la conductivité électrique en $(\Omega.cm)^{-1}$ et T la température absolue en K.

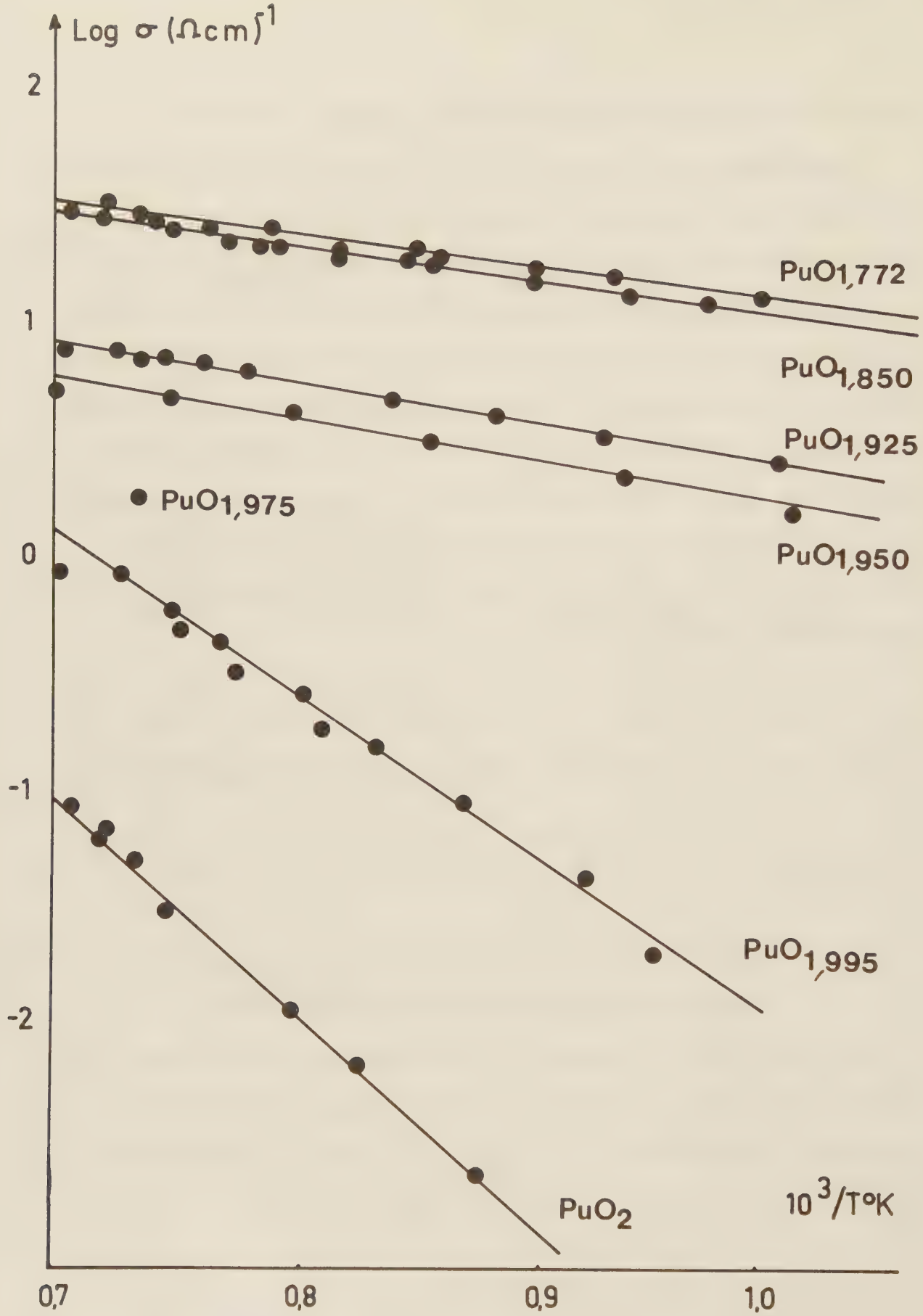


Fig 10 Conductivité de PuO_{2-x}

II.3.3 - Exploitation des mesures de résistivités pour les composés PuO_{2-x}

La connaissance de la variation de la résistivité en fonction de la température, pour différentes compositions, permet d'obtenir des renseignements sur l'énergie d'activation de conduction, et dans certains cas sur la nature des défauts prédominants.

II.3.3.1 - Energie d'activation de conduction

La variation linéaire de $\log \sigma \left(\frac{1}{T} \right)$ permet d'écrire σ sous la forme :

$$\sigma = A\, e^{-\frac{W}{kT}}$$

où W est l'énergie d'activation de conduction. Nous avons porté dans le tableau (1) et sur la (Figure 11) les variations de l'énergie d'activation de conduction en fonction de l'écart à la stoechiométrie.

Tableau (1)

x	W (e.V)
0,23	0,28
0,15	0,30
0,075	0,38
0,05	0,36
0,005	1,34
0	1,80

Pour PuO_2, nous avons trouvé une valeur W = 1,8 e.V identique à cette obtenue par Mac Neilly (16). Aux températures

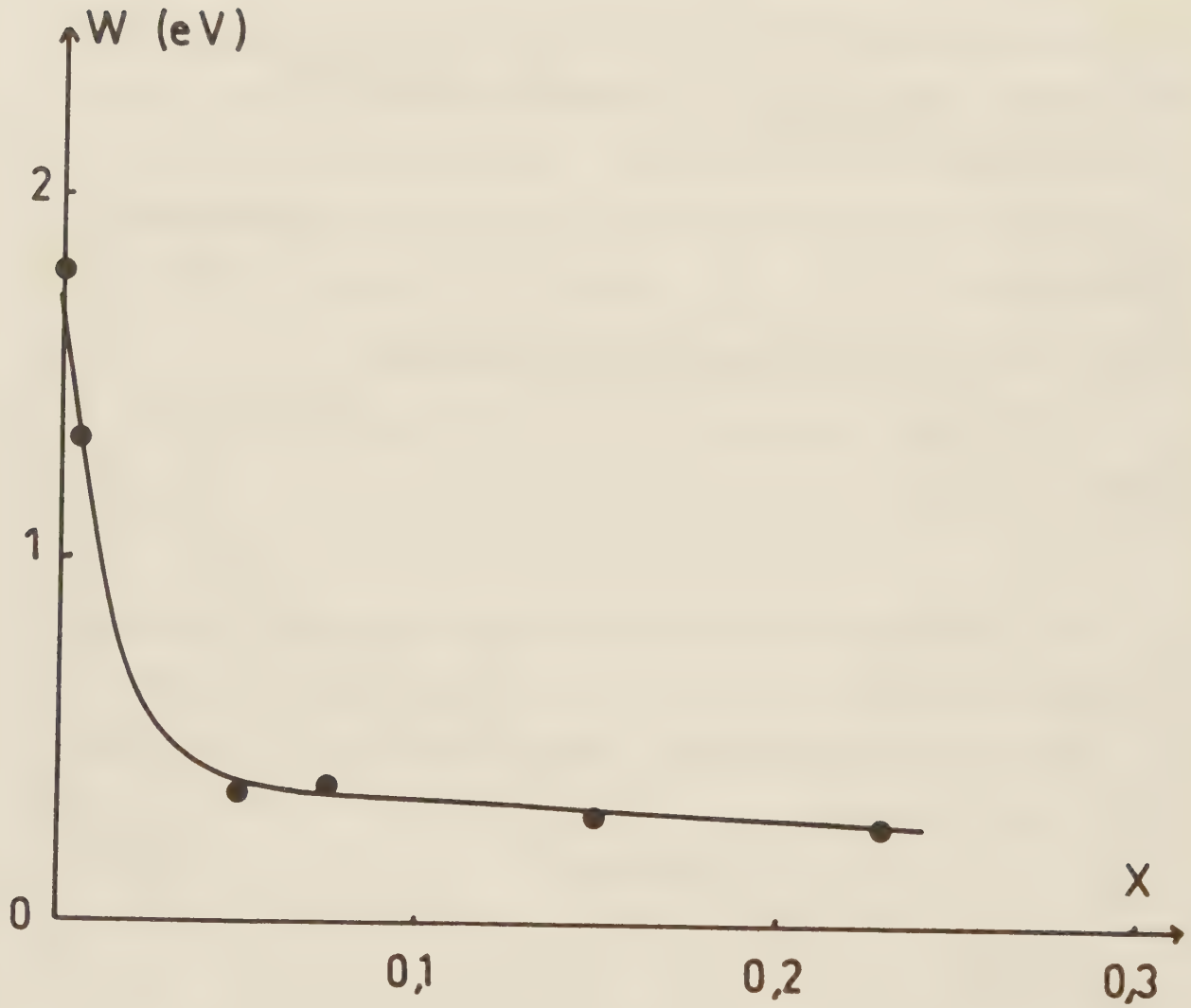


Fig. 11 Energie d'activation de conduction de PuO_{2-x}

où nous avons travaillé, PuO_2 est certainement un semi-conducteur intrinsèque, dont les propriétés électriques ne sont pas modifiées par la présence d'impuretés et il est possible de calculer la largeur Eg de la bande interdite entre la bande de valence et la bande de conduction :

$$Eg = 2\,W = 2 \times 1,8 = 3,6 \text{ e.V}$$

Lorsqu'on s'écarte de la stoechiométrie, les défauts qui apparaissent jouent le même rôle que les impuretés et créent des niveaux d'énergie dans la bande interdite. Pour les produits très réduits, nous trouvons une énergie d'activation constante de 0,3 e.V inférieure à celle indiquée par Mac Neilley : 0,5 e.V.

II.3.3.2 - Défauts prédominants dans PuO_{2-x}

Nous avons porté sur la figure (12) la variation de $\log \sigma$ ($\log P O_2$) à T = 1080°C ; cette température a été choisie pour l'étude des cinétiques d'oxydation que nous présenterons au paragraphe suivant. Les valeurs de $P O_2$ ont été calculées à partir des travaux de Markin (1) et d'Atlas (2). Nos résultats provenant de divers échantillons, nous pouvons attribuer les différences entre les valeurs de σ obtenues pour PuO_2 à la présence de microfissures.

L'expression analytique de la courbe lissée selon la méthode des moindres carrés est :

$$\log \sigma = - 3,7 - 0,225 \log P O_2$$

L'interpolation des valeurs trouvées par Atlas (2) pour

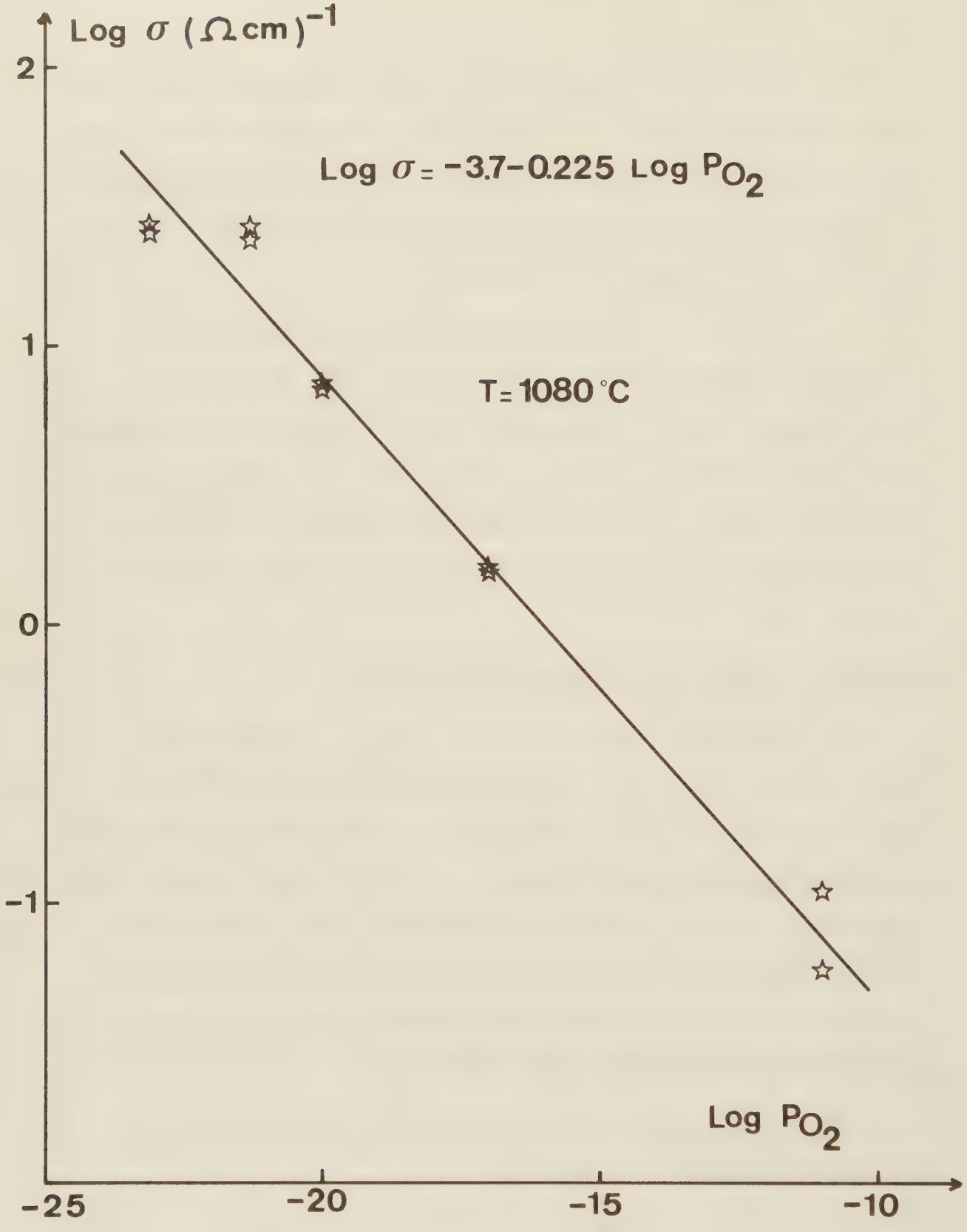


Fig.12 Conductivité de PuO_{2-x}

la même température conduit à :

$$\log \sigma = - 3,5 - 0,208 \log P O_2$$

ce qui montre une légère différence sur la pente des deux droites.

Lorsque la concentration en défauts est faible dans un oxyde non-stoechiométrique, on peut appliquer la loi d'action de masse aux différentes espèces en présence et relier ainsi certaines grandeurs physiques à la pression partielle d'oxygène; ainsi, dans le cas où $\sigma = k P_{O_2}^{-\frac{1}{n}}$, n donne une indication sur la nature et la charge des défauts (17).

Par exemple, pour des lacunes, neutres, une fois ou deux fois ionisées, les valeurs de n sont respectivement 2,4 et 6; pour des paires de lacunes totalement ionisées, on a n = 5 et pour des Pu interstitiels n = 5 également.

L'expression analytique précédente montre que n = 4,5, en particulier au voisinage de la stoechiométrie. Il n'est donc pas possible de choisir, à partir de nos résultats, entre les possibilités précédentes.

L'hypothèse de Pu interstitiels doit être écartée définitivement car elle est en contradiction avec des mesures de densité effectuées sur $Pu O_{2-x}$ par Atlas (18). Nous verrons au chapitre IV, qu'un modèle de lacunes d'oxygène une fois ionisées est parfaitement en accord, dans un large domaine de composition avec nos résultats expérimentaux.

II.4 - Cinétique

Les échantillons et le dispositif expérimental utilisés dans l'étude des cinétiques d'oxydation ou de réduction sont les mêmes que ceux qui nous ont servi pour les mesures de résistivités. Les mesures ont été effectuées à une température voisine de 1080°C. Le principe de la méthode consiste à suivre l'évolution de la résistivité en fonction du temps au cours de l'oxydation ou de la réduction des oxydes sous courant gazeux.

Pour des raisons de commodité, nous avons remplacé les mélanges CO - CO_2 habituels par l'air, les oxydes de plutonium ne réagissant pas avec l'azote. Les échantillons étant sous vide à l'instant initial $t = o$, on introduit l'air dans le four, le temps de remplissage n'étant que de deux minutes environ; l'élévation de température de l'échantillon observée pendant la mesure ne dépasse pas 20°C.

Nous avons représenté sur la Figure (13) les variations à 1080°C de la conductivité électrique σ en fonction du temps. Ces valeurs vont nous permettre d'évaluer le coefficient de diffusion chimique.

II.4.1 - Evaluation du coefficient de diffusion chimique

a) Oxydation

Etant donné que la vitesse de consommation de l'oxygène gazeux par les oxydes de plutonium et les oxydes mixtes est très grande (cf II.1), il est fort probable que cette cinétique

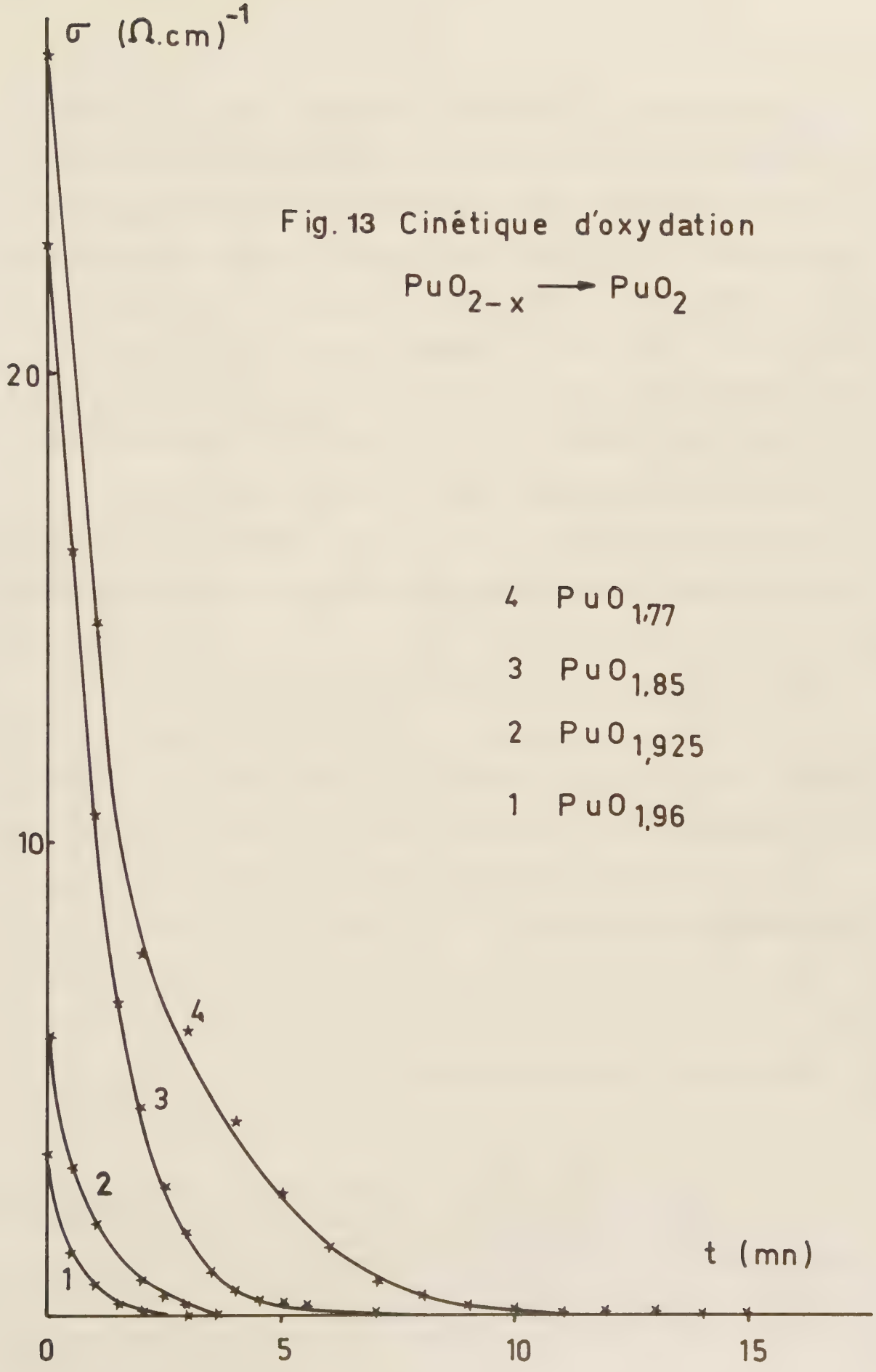


Fig. 13 Cinétique d'oxydation

$PuO_{2-x} \longrightarrow PuO_2$

est commandée par la diffusion de l'oxygène dans les oxydes. Nous avons utilisé pour évaluer le coefficient de diffusion chimique la méthode que Lay a appliquée aux oxydes UO_{2+x} (19). Pour nos échantillons cylindriques qui vont présenter un gradient de composition radial, il est possible d'utiliser les résultats de cinétique sous courant gazeux pour mesurer un coefficient de diffusion chimique dans les oxydes PuO_{2-x}, si on admet qu'en chaque point la conductivité électrique est une fonction univoque de l'écart à la stoechiométrie.

Si h est la hauteur et a le rayon de l'échantillon cylindrique, sa conductance Σ mesurée au temps t au cours de l'oxydation est donnée par la relation :

$$\Sigma = \frac{1}{h} \int_o^a s(r).2\pi r\, dr = \frac{2\pi a^2}{h} \int_o^1 s(R).RdR$$

où s est la conductivité supposée uniforme dans tout l'élément de volume cylindrique d'épaisseur dr et de rayon R = r/a.

La conductivité globale de l'échantillon $\sigma(t)$ est, d'une façon générale, égale à :

$$\sigma(t) = \Sigma . \frac{h}{\pi a^2} = 2 \int_o^1 s(R).RdR \qquad (1)$$

Nous pouvons évaluer le rapport :

$$M_\sigma = \frac{\sigma_o - \sigma(t)}{\sigma_o - \sigma_\infty}$$

où σ_o et σ_∞ sont respectivement les conductivités électriques correspondant aux écarts à la stoechiométrie $x_{t=o}$ et $x_{t=\infty}$, et $\sigma(t)$ est calculé d'après la relation (1)

Dans le cas présent, il est possible de déterminer la fonction $\sigma(x)$ à partir des mesures de $\sigma(1/T)$ (Figure 10). On obtient à la température de 1080°C les valeurs reportées sur la figure (14). En première approximation, et uniquement pour le calcul qui suivra, nous admettrons que $\sigma = k(x)$.

M_σ s'exprime alors sous la forme :

$$M_\sigma = 2 \int_o^1 M_x \, RdR \quad \text{avec} \quad M_x = \frac{x_o - x(R,t)}{x_o - x_\infty}$$

Lay a calculé la variation de M_σ (appelé C_1)(Figure 15) en fonction du rapport $\widetilde{D}t/_a 2$, où $\widetilde{D}$ est le coefficient de diffusion chimique; nous prenons ici pour a le rayon du cylindre, soit 0,3 cm.

A partir des courbes $\sigma(t)$ (Figure 13), on détermine les temps de réaction correspondant à différentes valeurs de $M_\sigma(t)$; (on a pris $M_\sigma = 0{,}4$; 0,5 ; 0,6). A partir de $M_\sigma(t)$, on déduit la valeur du rapport $\frac{\widetilde{D}t}{a^2}$, donc un coefficient de diffusion chimique moyen $< \widetilde{D} >$ entre les compositions $x_{t=o}$ et $x_{t=\infty}$, que l'on rapporte à la composition moyenne $< x > = \frac{\Delta x}{2}$ .Nous obtenons donc pour chaque $< x >$ trois valeurs de $< \widetilde{D} >$ correspondant aux trois valeurs précédentes de M_σ.

Nous avons représenté sur la figure (16)la variation de $< \widetilde{D} >$ en fonction de $< x >$.

b) Utilisation d'une méthode itérative pour calculer $\widetilde{D}$

La méthode que nous avons utilisée pour calculer le coefficient de diffusion chimique suppose que celui-ci ne varie pas avec la composition, ce qui n'est pas le cas, ainsi

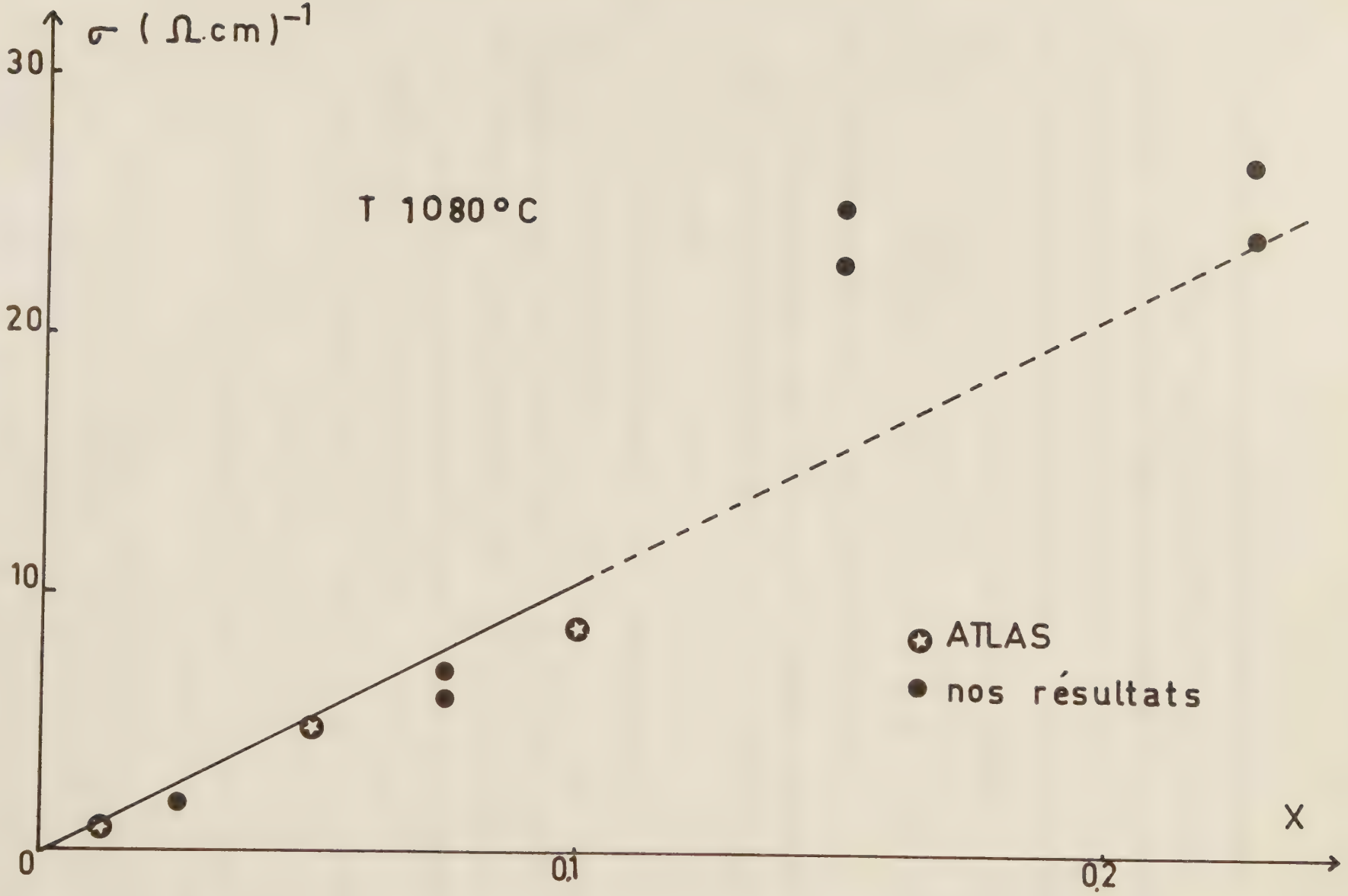


Fig. 14 Conductivité de PuO_{2-x}

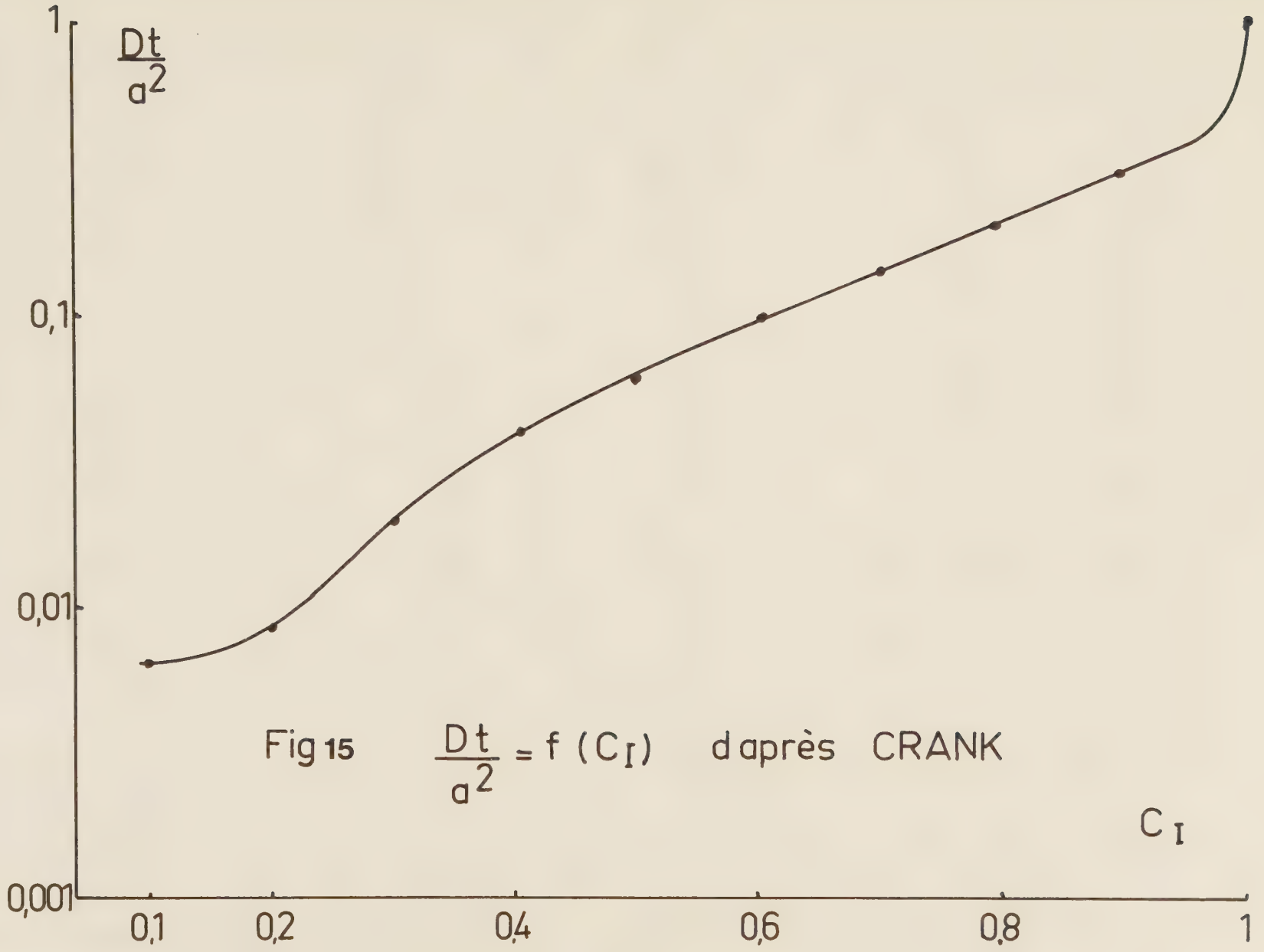


Fig 15 $\frac{Dt}{a^2} = f(C_I)$ d'après CRANK

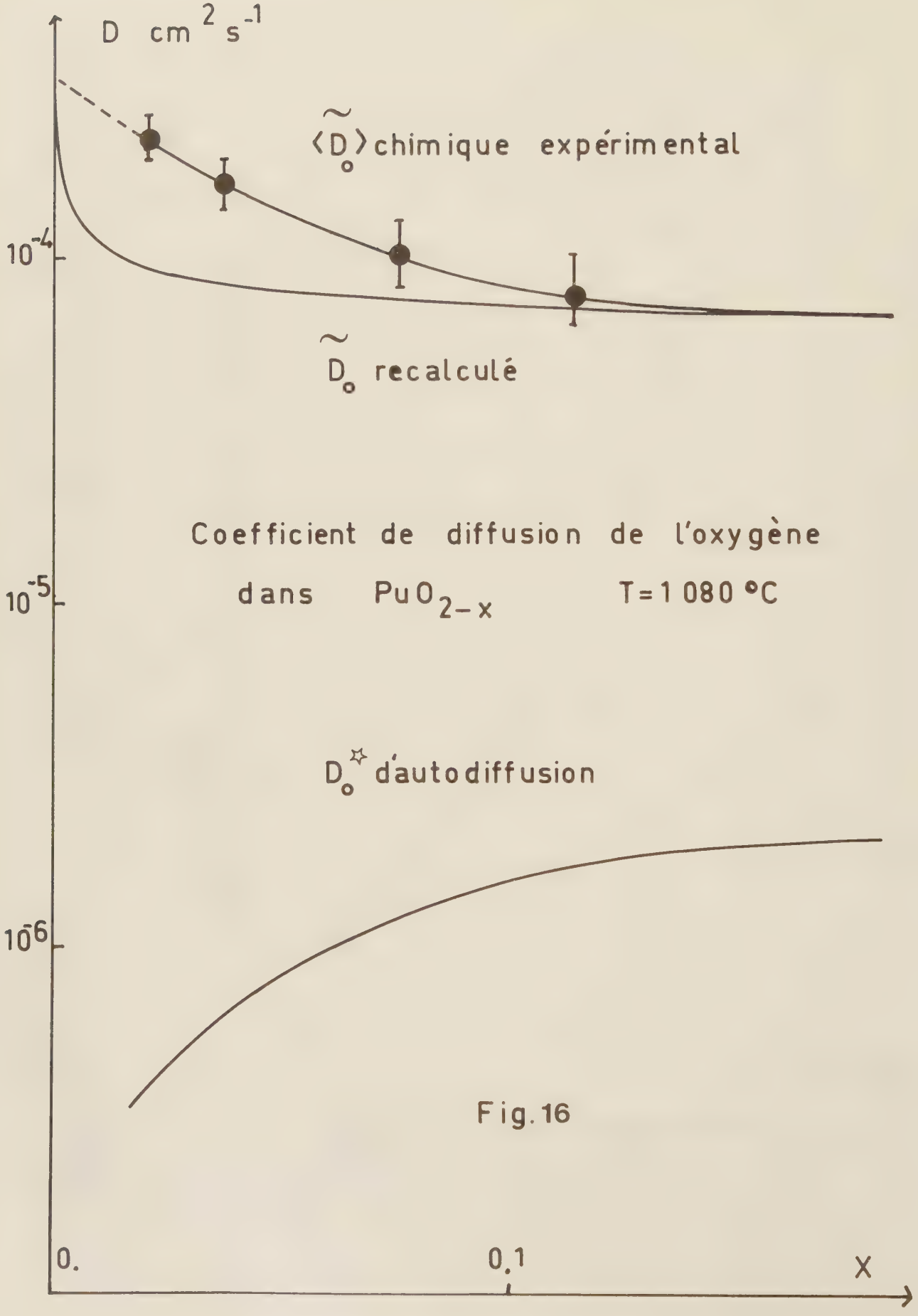

D cm 2 s -1
$\langle \tilde{D}_o \rangle$ chimique expérimental
10^{-4}
$\tilde{D}_o$ recalculé
Coefficient de diffusion de l'oxygène
dans PuO_{2-x} T = 1 080 °C
10^{-5}
$D_o^{\star}$ d'autodiffusion
10^{-6}
0.
0,1
X

Fig. 16

que le montre la figure (16). Cependant, en utilisant les valeurs expérimentales, on peut recalculer $\tilde{D}$ (x) par une méthode itérative proposée par Crank (20). L'application de ce calcul à notre cas nécessite une approximation : le milieu doit pouvoir être considéré comme semi-infini, ce qui peut être le cas en calculant $\tilde{D}$ pour un temps t, tel que la valeur de M_x au centre du cylindre soit encore égale à la valeur initiale.
On a fixé ensuite :

$$M_x = 1 \qquad R = 1 \qquad t > o$$
$$M_x = o \qquad o \leq R \leq 1 \qquad t = o$$

On impose ces conditions sur M_x et R définis précédemment et sur t (temps).

On pose $M_x = 1 - \text{erf } y$, y étant une variable muette, et on calcule M_x pour des pas constants de y.

Connaissant la relation expérimentale entre $\tilde{D}$ et M_x, on en déduit $\tilde{D}$, donc une relation entre $\tilde{D}$ et y. On recalcule M_x par la formule :

$$M_x = 1 - \frac{\int_o^y (1/\tilde{D}) \exp\left(-\int_o^y \frac{2y}{\tilde{D}}\, dy\right) dy}{\int_o^\infty (1/\tilde{D}) \exp\left(-\int_o^y \frac{2y}{\tilde{D}}\, dy\right) dy}$$

et on répète le calcul jusqu'à obtenir la convergence pour les valeurs de M_x. Celle-ci a été réalisée à moins de 1% après trois itérations, ce qui a conduit aux valeurs de "$\tilde{D}$ recalculé" de la figure (16).

c) Calcul du coefficient d'autodiffusion D_O^*

L'équation de Darken permet d'écrire :

$$\tilde{D} = (N_{Pu}\, D_O^* + N_O\, D_{Pu}^*)\left(1 + N_O\, \frac{\partial \log \gamma_O}{\partial N_O}\right)$$

où $\tilde{D}$ est le coefficient de diffusion chimique

γ_O est le coefficient d'activité de l'oxygène

D_O^* et D_{Pu}^* sont les coefficients d'autodiffusion de l'oxygène et du Pu

N_O et N_{Pu} sont les fractions molaires

On peut supposer que $D_{Pu}^* \ll D_O^*$, comme c'est le cas dans les oxydes mixtes (21); l'oxygène est la seule espèce différente, et l'on peut écrire le coefficient de diffusion chimique $\tilde{D}$ sous la forme :

$$\tilde{D} = N_{PU}\, D_O^* \left(1 + N_O\, \frac{\partial \log \gamma_O}{\partial N_O}\right)$$

d'où $$\tilde{D} = -\frac{2-x}{2x}\, D_O^*\, \frac{\partial \log P_{O_2}}{\partial \log x}$$

Les valeurs de $g_{O_2}^M$ de PuO_{2-x} publiées par Markin (1) permettent de calculer à 1080°C la relation entre x et P_{O_2} ; pour $0{,}005 < x < 0{,}2$ on obtient :

$$x = k\, P_{O_2}^{-\frac{1}{5}} \quad \text{et} \quad \frac{\partial \log P_{O_2}}{\partial \log x} = -5$$

On peut donc calculer D_O^* à partir des valeurs de $\tilde{D}$ recalculé; nous avons reporté dans le tableau (2) et sur la figure (16) les différentes valeurs trouvées :

Tableau (2)

Valeurs de $<\tilde{D}>$, $\tilde{D}$ recalculé et D_o^* en fonction de x

x	$<\tilde{D}> \times 10^{+5}$ cm^2/sec	$\tilde{D}$ recalculé $\times 10^{+5}$ cm^2/sec	$D_o^* \times 10^{+7}$ cm^2/sec
0,02	22,5	9,5	3,8
0,0375	16,4	8,5	6,5
0,075	10,6	7,7	12,0
0,114	7,8	7	16,9

d) Cinétique de réduction

Les échantillons de composition O/Pu = 2,0, initialement sous atmosphère de CO_2, ont été réduits, à 1080°C, par balayage de CO, jusqu'à O/Pu = 1,975. Les résultats obtenus sur deux échantillons différents sont rassemblés sur la figure (17). Nous pouvons les exploiter de la même façon que précédemment. Nous obtenons le temps de demi-réaction t $(\frac{1}{2})$ = 204 secondes, ce qui donne un coefficient de diffusion chimique de $2,65\ 10^{-5}$ cm^2/sec au lieu de 10^{-4} cm^2/sec pour les réactions d'oxydation.

Les cinétiques de réduction sont vraisemblablement commandées par un mécanisme de réaction en surface, ce qui explique cette valeur apparente de $\tilde{D}$ plus faible.

II - 5 - Conséquences sur les mesures calorimétriques

II.5.1 Cas de $Pu\ O_{2-x}$

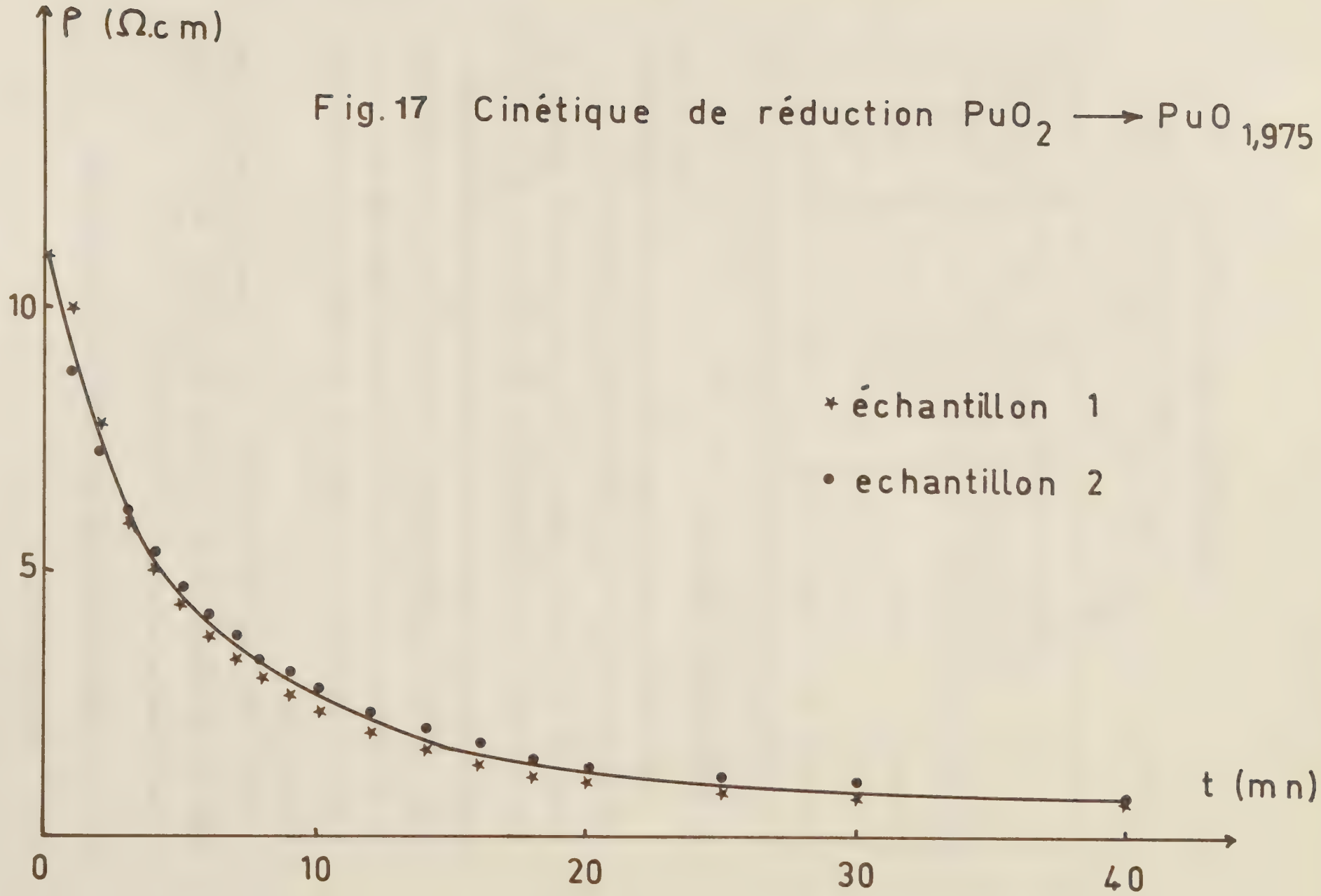


Fig. 17 Cinétique de réduction $PuO_2 \longrightarrow PuO_{1,975}$

La connaissance du coefficient de diffusion chimique permet de déterminer rapidement le profil de diffusion dans l'échantillon cylindrique. Le cas de l'oxydation au micro-calorimètre implique des conditions aux limites particulières. Compte-tenu de la vitesse de consommation de l'oxygène, on peut faire l'approximation que tout l'oxygène qui va diffuser se trouve à la surface du cylindre à l'instant initial. On est alors ramené au cas des sources instantanées en surface traitées par Carslaw et Jaeger (22).

Ainsi la rapport :

$$\frac{C - C_o}{C_1 - C_o} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\tilde{D}\alpha_n^2 t} \times \frac{J_o(r\alpha_n)\, J_o(r'\alpha_n)}{J_o^2(a\alpha_n) + J_1^2(a\alpha_n)}$$

avec r' = a comme condition aux limites.

Les α_n représentent les racines positives de $a\alpha\, J_1(a\alpha) = o$, ce qui simplifie l'expression précédente dont le dénominateur devient $J_o^2(a\alpha_n)$.

Nous avons calculé la valeur du rapport pour r = o, c'est-à-dire au centre de l'échantillon. Comme $J_o(o) = 1$, nous avons :

$$\frac{C - C_o}{C_1 - C_o} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\tilde{D}\alpha_n^2 t} \times \frac{1}{J_o(a\alpha_n)}$$

Seule la première racine $a\alpha_n = 3{,}8317$ intervient dans le calcul, les autres pouvant être négligées. Tous calculs faits, nous trouvons que :

$$\frac{C - C_o}{C_1 - C_o} = 1 - \nu \qquad \text{où} \qquad \nu = 2{,}5.10^{-11}$$

pour t = 1800 sec, durée après laquelle le microcalorimètre ne détecte plus d'effet thermique.

On constate donc que l'échantillon est quasiment homogène, confirmant l'évaluation semi-quantitative de II.2.2. On peut alors calculer, en utilisant une méthode déjà décrite (23),la quantité de chaleur ε restant à échanger pour que l'homogénéisation soit totale.

Pour ce calcul, nous avons besoin de :

- la valeur de $\nu = 2{,}5\ 10^{-11}$
- $dx = 5\ 10^{-3}$, variation de composition pour une oxydation élémentaire
- $|h^M_{O_2}|$ et $\left|\frac{dh^M_{O_2}}{dx}\right|$

Pour ces deux dernières grandeurs, nous prendrons nos valeurs expérimentales données dans III.2.

Dans le cas le moins favorable :

$$|h^M_{O_2}| = 200 \text{ Kcal/mole}$$

$$\left|\frac{dh^{M^2}_{O_2}}{dx}\right| = 400 \text{ Kcal/mole}$$

on trouve alors que $\left|\frac{\varepsilon}{\delta q}\right| \ll 10^{-5}$

Les mesures microcalorimétriques peuvent donc bien être utilisées pour calculer $h^M_{O_2}$ (O/Pu).

II.5.2 Cas des oxydes mixtes

En ce qui concerne les oxydes mixtes, nous ne disposons pas de valeurs de $\tilde{D}$. Les seuls résultats expérimentaux que nous

possédons sont ceux d'une étude de la cinétique d'oxydation, que nous avons effectuée à 1000°C, sur un composé à 20% de plutonium entre $(U_{0,8}\ Pu_{0,2})\ O_{2,0}$ et $(U_{0,8}\ Pu_{0,2})\ O_{2,10}$, sous balayage d'un mélange CO/CO_2. Cette cinétique ayant été suivie par mesure de résistivité, nous ne pouvons l'exploiter qu'en faisant une hypothèse sur la variation de la conductivité en fonction de l'écart à la stoechiométrie:

- dans le cas où $\sigma = kx$, x étant l'écart à la stoechiométrie, ce qui est vérifié pour UO_{2+x} entre O/U = 2,0 et 2,10 (24), nous pouvons appliquer le calcul précédent du II.4.1.

Pour un temps de demi-réaction t $(\frac{1}{2})$ = 240 sec, nous trouvons $\widetilde{D} = 2.10^{-5}$ cm^2/sec à 1000°C :

- dans le cas où la loi de variation ne serait plus une droite, mais par exemple une courbe du second ou troisième degré, il serait bien sûr nécessaire d'introduire un terme correctif, correspondant à l'écart à la loi de variation linéaire.

D'autre part, nous pouvons envisager simplement deux mécanismes de diffusion selon le domaine de composition :

a) dans la région sous-stoechiométrique, il est vraisemblable que la diffusion se fait par l'intermédiaire de lacunes d'oxygène, et sa vitesse doit être du même ordre de grandeur que pour $Pu\ O_{2-x}$, avec $\widetilde{D}$ voisin de 10^{-4} cm^2/sec.

b) dans la région sur-stoechiométrique, il est très probable que c'est un mécanisme interstitiel qui intervient: il y a déplacement d'un ion interstitiel sur un site voisin et simultanément déplacement de l'oxygène de ce site sur une

autre position interstitielle. Nous pouvons donc supposer que, dans ce cas, le coefficient de diffusion chimique est proche de celui de UO_{2+x} (25). Celui-ci a été mesuré par différents auteurs, nous avons adopté la valeur $\tilde{D} = 10^{-5}$ cm^2/sec à 1100°C (19-26).

Nous pouvons calculer, comme pour $Pu\,O_{2-x}$, le rapport $\frac{C - C_o}{C_1 - C_o}$ au centre de l'échantillon avec $\tilde{D} = 10^{-5}$ cm^2/sec, nous trouvons $\frac{C - C_o}{C_1 - C_o} = 1 - \nu' \; ; \; \nu' = 0{,}1.$

La quantité de chaleur ε' restant à échanger est obtenue en utilisant les données suivantes :

- $\nu' = 10^{-1}$
- $dx = 5\ 10^{-3}$
- $|h^M_{O_2}| = 60$ Kcal/mole
- $\left|\frac{dh^M_{O_2}}{dx}\right| = 100$ Kcal/mole

On trouve alors que $\left|\frac{\varepsilon}{\delta q}\right| \simeq 5\ 10^{-4}$: cette valeur reste suffisamment faible pour que les mesures calorimétriques soient utilisables pour la calcul de $h^M_{O_2}$ (O/U + Pu).

III - RESULTATS et DISCUSSION

III.1.1. - Rappels sur le système Pu - O

Dans la région $PuO_{1,5}$ - PuO_2 qui nous intéresse plus particulièrement, le diagramme de phases le plus couramment admis est celui établi par Markin (1),(figure 18), à partir de mesures de f.e.m. de piles et d'une étude aux rayons X à haute température effectuée par Gardner (27). Des mesures de résistivité, ainsi que d'autres études de rayons X (16, 28) ont permis de le compléter. Cependant, ce diagramme ne donne pas une interprétation complète de la nature et des différentes phases recensées. C'est pourquoi, Blank, après avoir donné une nouvelle interprétation des mesures de $g^M_{O_2}$ de Markin dans la zone de composition $1,65 < O/Pu < 1,75$, a proposé un autre diagramme (figure 18) qui présente des analogies avec ceux des oxydes de terres rares Ce - O et Pr - O, et qui a été confirmé par des études micrographiques sur des produits trempés (29). Son originalité est de présenter un domaine à deux phases autour de la composition $O/Pu = 1,70$.

Dans le diagramme proposé par Markin, il existe à $T > 750°C$ un large domaine d'existence de la phase c.f.c. PuO_{2-x} jusqu'à la composition $PuO_{1,61}$. Dans le diagramme de Blank, il apparait une nouvelle phase α qui présente un domaine d'existence autour de la composition $O/Pu = 1,65$ et dont la structure est supposée identique à celle de la phase C des oxydes de terres rares; il existerait donc un domaine à deux phases entre PuO_{2-x} c.f.c et α.

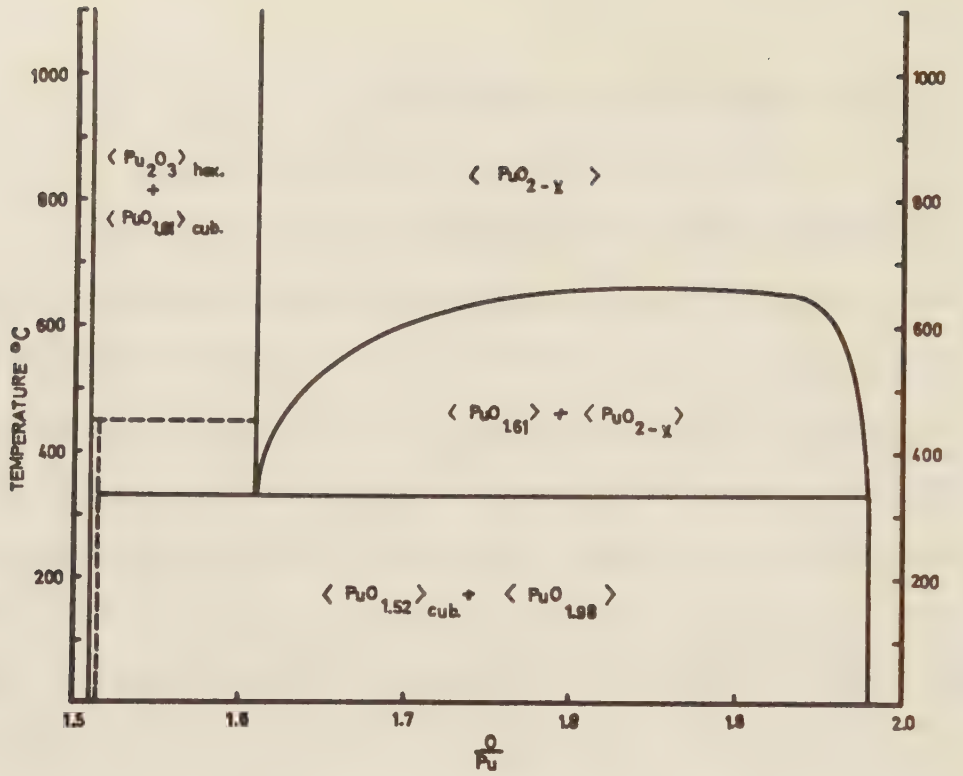


Diagramme de Markin

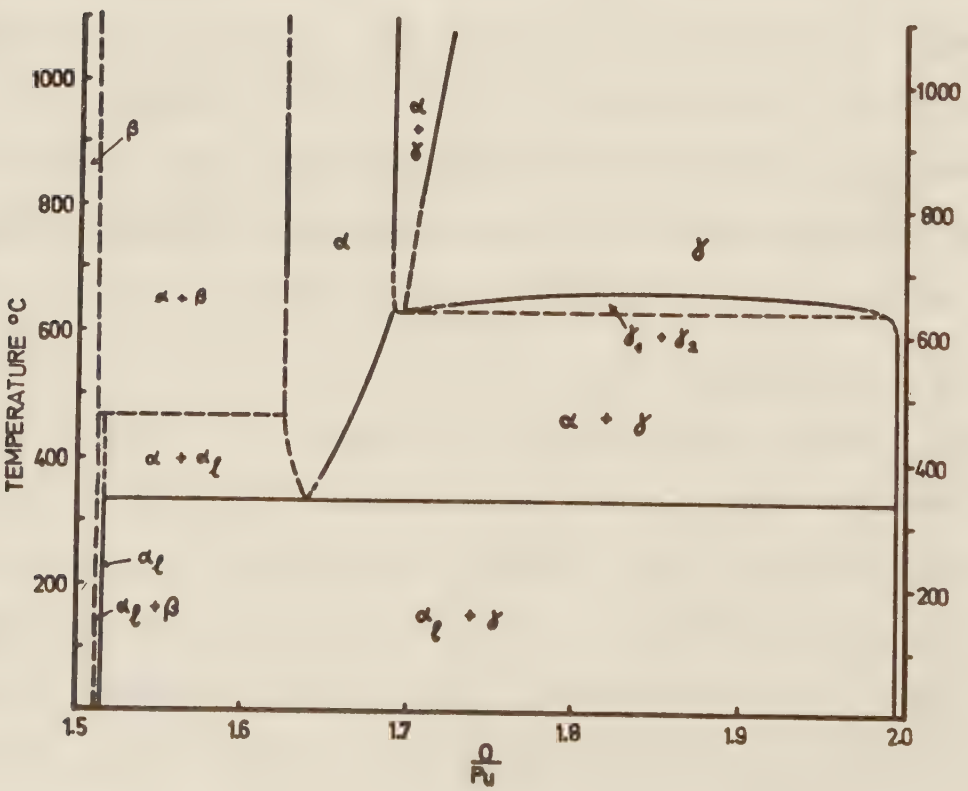


Diagramme de Blank

Fig. 18

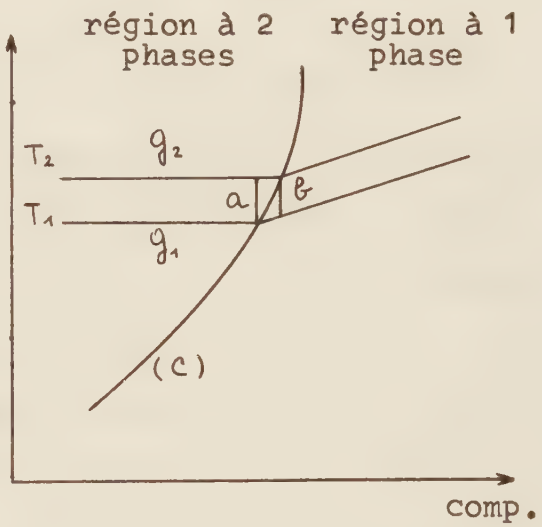
III.1.2 - Variation de $h^M_{O_2}$ en fonction de O/Pu

Les variations de $h^M_{O_2}$ en fonction de la composition, à température constante, obéissent à la règle des phases pour les systèmes en équilibre.

Nous rappellerons brièvement que :

- dans un domaine à deux phases, $h^M_{O_2}$ reste constant,
- $h^M_{O_2}$ varie dans un domaine monophasé,
- $h^M_{O_2}$ subit une discontinuité à une limite de domaine, et le sens de la discontinuité est lié à la pente de cette limite dans le diagramme de phases.

En effet : soit (c) la limite entre deux domaines dans un diagramme de phases (température - composition). Pour deux températures T_1 et T_2, $g^M_{O_2}$ variera, au voisinage de la limite (c), de la façon indiquée ci-contre.



$$\text{or } h^M_{O_2} = \left(\frac{\partial \frac{g^M_{O_2}}{T}}{\partial \frac{1}{T}}\right)_{comp.} \# \frac{\delta \frac{g}{T}}{\delta \frac{1}{T}} = \frac{\frac{g_2}{T_2} - \frac{g_1}{T_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

si $T_2 \# T_1$, on peut écrire que :

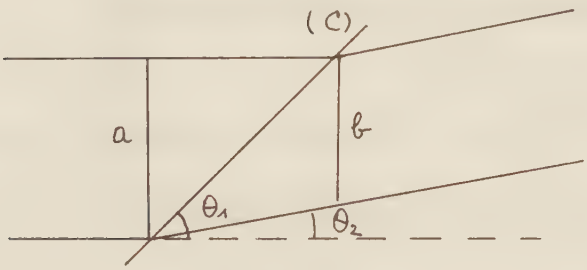
- dans la région à deux phases :

$$h^M_{O_2} \# \frac{a}{\frac{T_1 - T_2}{T_2}}$$

- dans la région à une phase :

$$h^M_{O_2} \# \frac{b}{\frac{T_1 - T_2}{T_2}}$$

$$\text{d'où :} \quad \frac{(h^M_{O_2})\text{2 phases}}{(h^M_{O_2})\text{1 phase}} = \frac{a}{b}$$



Nous avons :

$$\frac{a}{b} = \frac{tg\theta_1}{tg\theta_1 - tg\theta_2}$$

On a toujours $tg\theta_2 > o$

Si $tg\theta_1 > o$, on peut démontrer que $tg\theta_1 - tg\theta_2 > o$, donc $\frac{a}{b} > 1$, le sens de la discontinuité est donc le suivant :

Si $tg\theta_1 < o$, $\frac{a}{b} < 1$ et le sens de la discontinuité est :

III.2.1. Courbes expérimentales dans le domaine $PuO_{1,5}$ - PuO_2

Nous avons travaillé avec deux oxydes dont l'un a été réduit par le carbone (30) et l'autre par le métal.

Nous avons porté sur les figures (19 - 20) les courbes expérimentales :

- courbe (a): produit réduit par le carbone;(O/Pu)initial = 1,57
- courbe (b): produit réduit par le métal; (O/Pu)initial = 1,51

FIG. 19

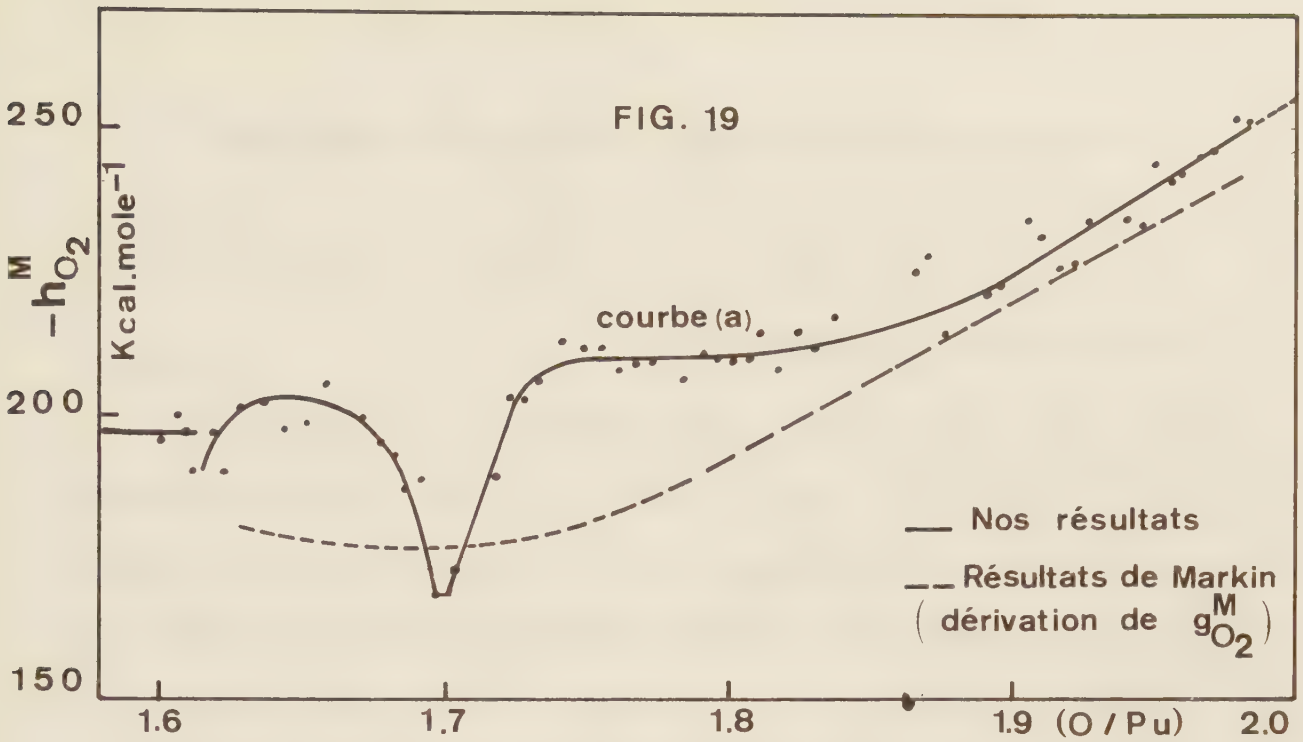
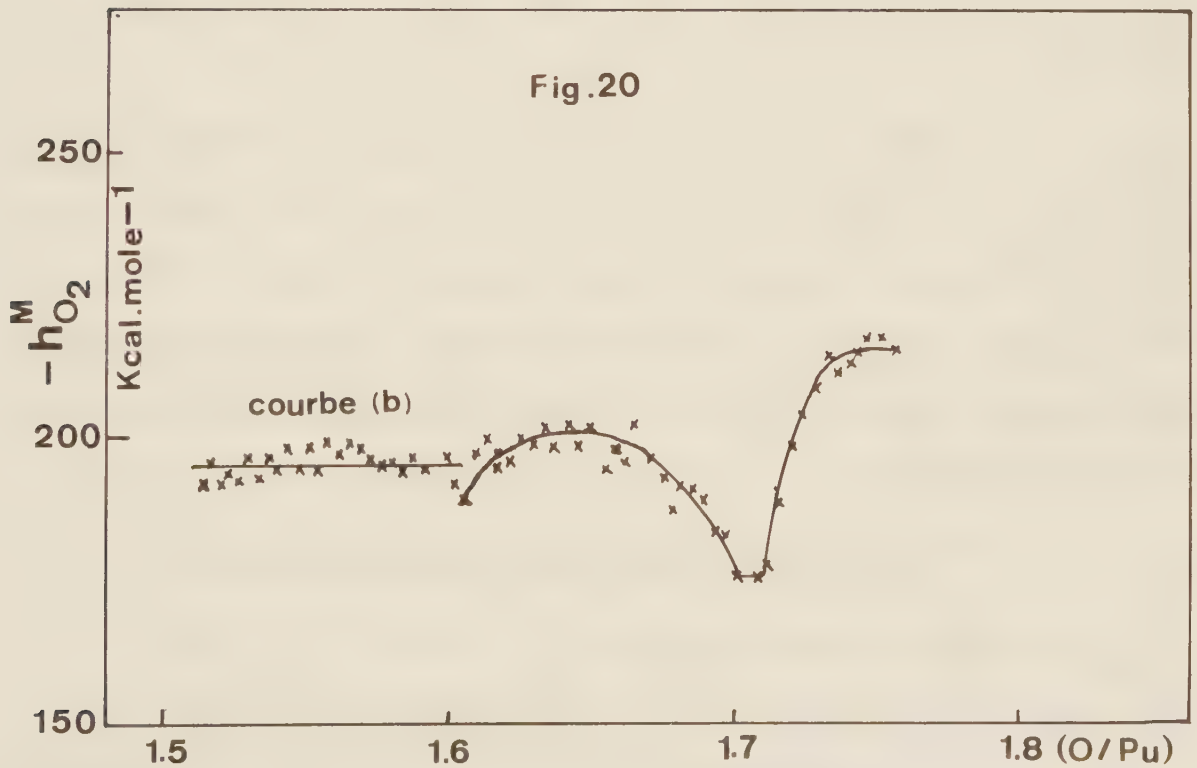

250
200
150
$-h^M_{O_2}$ Kcal.mole^{-1}
courbe (a)
Nos résultats
Résultats de Markin
(dérivation de $g^M_{O_2}$)
1.6
1.7
1.8
1.9 (O / Pu)
2.0

Fig.20


250
200
150
$-h^M_{O_2}$ Kcal.mole^{-1}
courbe (b)
1.5
1.6
1.7
1.8 (O/Pu)

Nous constatons que ces deux courbes sont identiques dans leur domaine commun de composition.

Le relief de $h^M_{O_2}$ (O/Pu) est très marqué et permet de faire un certain nombre de remarques :

- entre 1,50 < O/Pu < 1,61, nous observons un plateau de $h^M_{O_2}$ = - 197 Kcal/mole, qui confirme donc l'existence du domaine bi-phasé bien connu Pu_2O_3 hex - $PuO_{1,61}$ cubique. Dans cette zone, la dispersion des points expérimentaux est inférieure à ± 2 %.

- Pour O/Pu = 1,61, $h^M_{O_2}$ subit une légère discontinuité, ce qui est l'indice d'un changement de domaine, ainsi que nous l'avons vu au III.1.2.

- Pour 1,61 < O/Pu < 1,70 , $h^M_{O_2}$ varie entre - 202 Kcal/mole, pour O/Pu = 1,65 et - 175 Kcal/mole pour O/Pu = 1,70

- Pour 1,70 < O/Pu < 1,71, nous avons un nouveau plateau où $h^M_{O_2}$ vaut - 175 Kcal/mole, correspondant à un étroit domaine à deux phases.

- Pour O/Pu > 1,71, $|h^M_{O_2}|$ croît constamment avec la composition jusqu'à PuO_2 . A l'intérieur de ce domaine nous avons trois parties distinctes :

- de 1,71 < O/Pu < 1,75, $h^M_{O_2}$ varie de 40 Kcal/mole, soit:

$$\frac{\Delta h^M_{O_2}}{\Delta(O/Pu)} = \frac{40}{0,04} = 1000 \text{ Kcal/mole}$$

- de 1,75 < O/Pu < 1,85, la variation n'est plus que de 5 Kcal/mole soit

$$\frac{\Delta h^M_{O_2}}{\Delta (O/Pu)} = \frac{5}{0,1} = 50 \text{ Kcal/mole}$$

- de $1,85 < O/Pu < 2,0$, la variation redevient rapide :

40 Kcal/mole soit $\frac{\Delta h^M_{O_2}}{\Delta(O/Pu)} = \frac{40}{0,15} = 267$ Kcal/mole

Remarque :

L'enthalpie molaire partielle de mélange de l'oxygène dans les oxydes PuO_{2-x} correspond à la chaleur dégagée lorsqu'on ajoute une mole d'oxygène à une quantité infinie d'oxyde ; la variation rapide de $h^M_{O_2}$ avec l'écart à la stoechiométrie permet de dire que l'énergie mise en jeu pour créer un défaut n'est pas constante dans ce domaine (31).

III.2.2. Comparaison avec les résultats de Markin

Ces résultats sont assez différents de ceux obtenus par Markin (32) par dérivation; en effet l'imprécision sur la mesure de $g^M_{O_2}$ peut entraîner de graves erreurs sur les valeurs calculées de $h^M_{O_2}$. En particulier, Markin ne met pas en évidence pour $Pu\,O_{1,70}$ l'étroite et profonde dépression que nous avons trouvée. De plus, sa valeur pour le domaine bi-phasé Pu_2O_3 hex-$Pu\,O_{1,61}$ cubique : - 180 Kcal/mole est nettement différente de la nôtre : - 197 Kcal/mole. Seules les valeurs au voisinage de $Pu\,O_2$ sont sensiblement les mêmes.

III.2.3. Conséquences pour le diagramme de phases

L'allure de la courbe $h^M_{O_2}$ (O/Pu) permet de présenter un nouveau tracé du diagramme de phases autour de 1100°C. Au large domaine c.f.c $Pu\,O_{2-x}$, se substituent trois domaines : deux monophasés et un biphasé.

Diagramme Pu_O

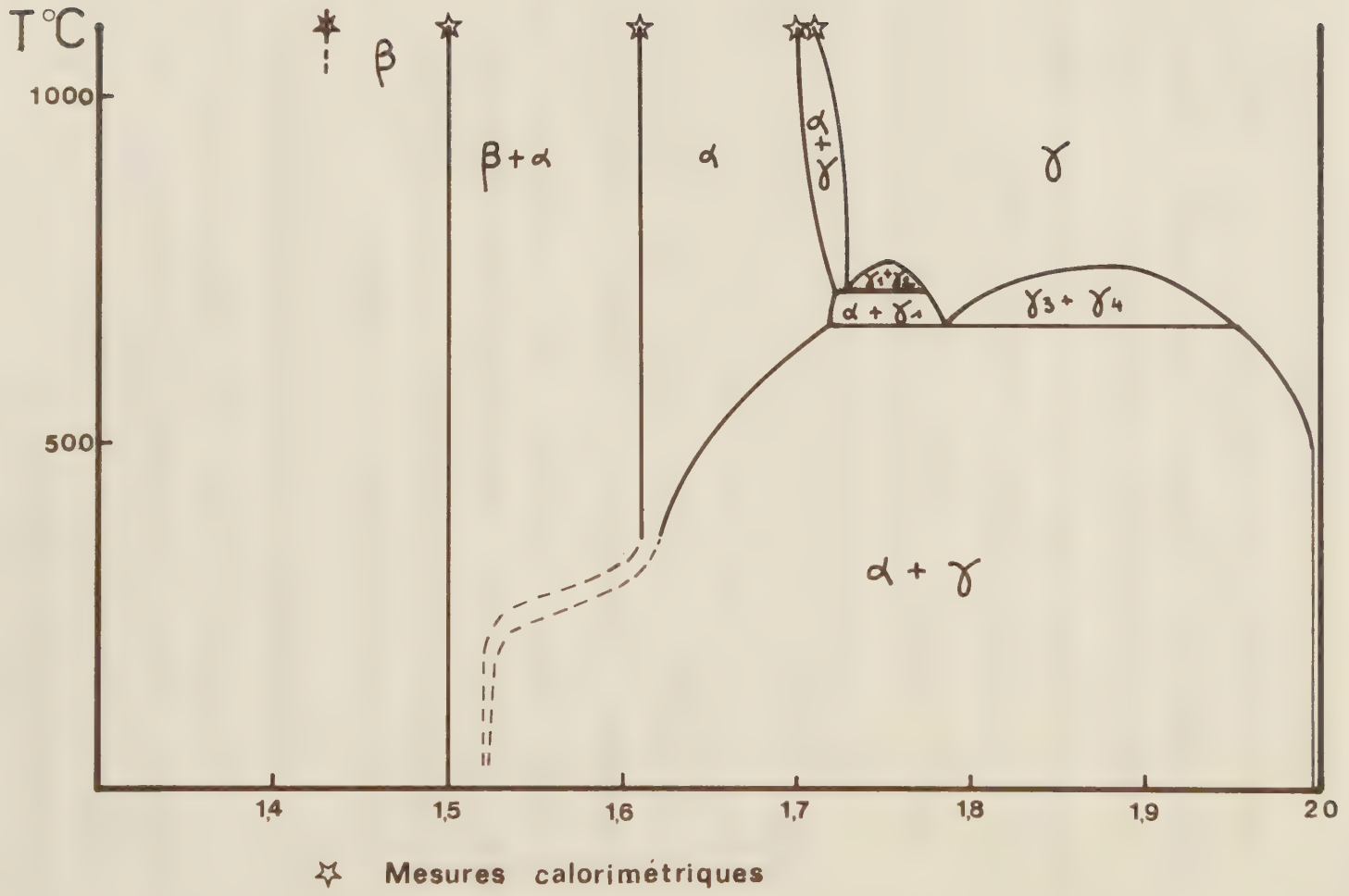


Fig. 21

On retrouve la phase lacunaire PuO_{2-x} c.f.c. désordonnée mais qui ne s'étend plus que de $PuO_{1,71}$ à PuO_2. De $PuO_{1,61}$ à $PuO_{1,70}$, nous trouvons un nouveau domaine à une phase (α), dont nous verrons plus loin que la structure est cubique centrée

Entre $PuO_{1,70}$ et $PuO_{1,71}$, nous trouvons un étroit domaine biphasé.

Entre $PuO_{1,50}$ et $PuO_{1,61}$, nous retrouvons le domaine à deux phases des diagrammes antérieurs.

Le diagramme que nous proposons figure (21) se rapproche donc beaucoup de celui proposé par Blank autour de 1000°C et confirme également les travaux de Roullet (33) qui a mis en évidence cette même phase α au-dessus de 1300°C.

D'un point de vue cristallographique, notre diagramme explique le passage du domaine c.f.c. désordonné au nouveau domaine α cubique centré.

Avec notre méthode microcalorimétrique, nous mettons donc en évidence l'étroite zone à deux phases dont on soupçonnait l'existence et cela avec une bonne précision, car nos points expérimentaux sont suffisamment rapprochés : les variations de composition δx pour chaque oxydation élémentaire étant de l'ordre de 5.10^{-3}.

III.2.4. Rayons X à haute température

La nature des phases dont nous avons fait état dans le paragraphe précédent a été déduite d'une étude de diffraction de rayons X à haute température effectuée par Boivineau qui

a récemment abouti à de nouveaux résultats (34).

Jusqu'à 250°C, les spectres obtenus sont identiques à ceux généralement trouvés et montrent une large zone biphasée $PuO_{1,52}$ cub.centrée - $PuO_{1,995}$.

Pour la composition O/Pu = 1,57, on observe au-dessus de 400°C le domaine biphasé Pu_2O_3 hex - α cub. centrée . En outre les spectres de la phase limite $PuO_{1,61}$ en équilibre avec Pu_2O_3 hex présentent des raies de surstructure que l'on peut indexer dans un réseau cubique centré à maille double, avec un paramètre a = 11,119 Å à 1100°C et avec un groupe d'espace Ia3 ou $I4_132$. Ces raies de surstructure observées même aux grands angles permettent ainsi de lever l'ambiguité sur la nature exacte de la phase α dont le domaine d'existence est centré sur (O/Pu) = 1,65. Cette même structure a été observée jusqu'à la composition (O/Pu) = 1,695 à une température supérieure à 700°C, confirmant ainsi l'existence d'un large domaine monophasé. Pour (O/Pu) = 1,72, les spectres sont biphasés : α + γ c.f.c., ce qui correspond à l'étroite zone mise en évidence au microcalorimètre entre $PuO_{1,70}$ et $PuO_{1,71}$.

Pour les compositions O/Pu = 1,75 et 1,91, on retrouve pour une température supérieure à 800°C les spectres du composé c.f.c. PuO_{2-x}.

Cette étude aux rayons X a permis de trouver pour des températures inférieures à 1100-1000°C de nouvelles zones qui sont représentées sur la figure (21).

III.2.5. Entropie molaire partielle de mélange $s^M_{O_2}$

Nous avons représenté sur la figure (22) les variations de $s^M_{O_2}$ (O/Pu) ; les valeurs de $s^M_{O_2}$ ont été calculées à partir des mesures d'énergie libre de Markin et de nos mesures microcalorimétriques de $h^M_{O_2}$.

III.3.1. Variations de $h^M_{O_2}$ (O/PU) pour 1,40 < O/Pu < 1,60

En partant d'un mélange biphasé Pu_{liq} + < Pu_2O_3 > de rapport global O/Pu inférieur à 1,50, il est possible d'étudier par des oxydations successives le comportement de $h^M_{O_2}$ dans cette zone de composition.

Nous avons reporté sur la figure (23) les résultats obtenus.

En fin d'expérience, nous avons constaté un dépôt d'oxyde de Pu sur la bague d'alumine de protection et sur la capsule en platine, provoqué probablement par une vaporisation partielle de plutonium; on sait qu'à cette température la tension de vapeur du plutonium est de 10^{-5} torr environ; il a donc été nécessaire de faire une correction sur les compositions initiales et finales mesurées, tenant compte de la quantité de Pu vaporisée.

Nous constatons pour O/Pu > 1,50 la présence d'un plateau correspondant au domaine à deux phases Pu_2O_3 hex - α cub.centrée; la valeur de $h^M_{O_2}$ pour ce plateau a été déterminée au paragraphe III.2.1., elle est égale à - 197 Kcal/mole et nous a permis de fixer les valeurs absolues de l'ensemble de nos points expérimentaux.

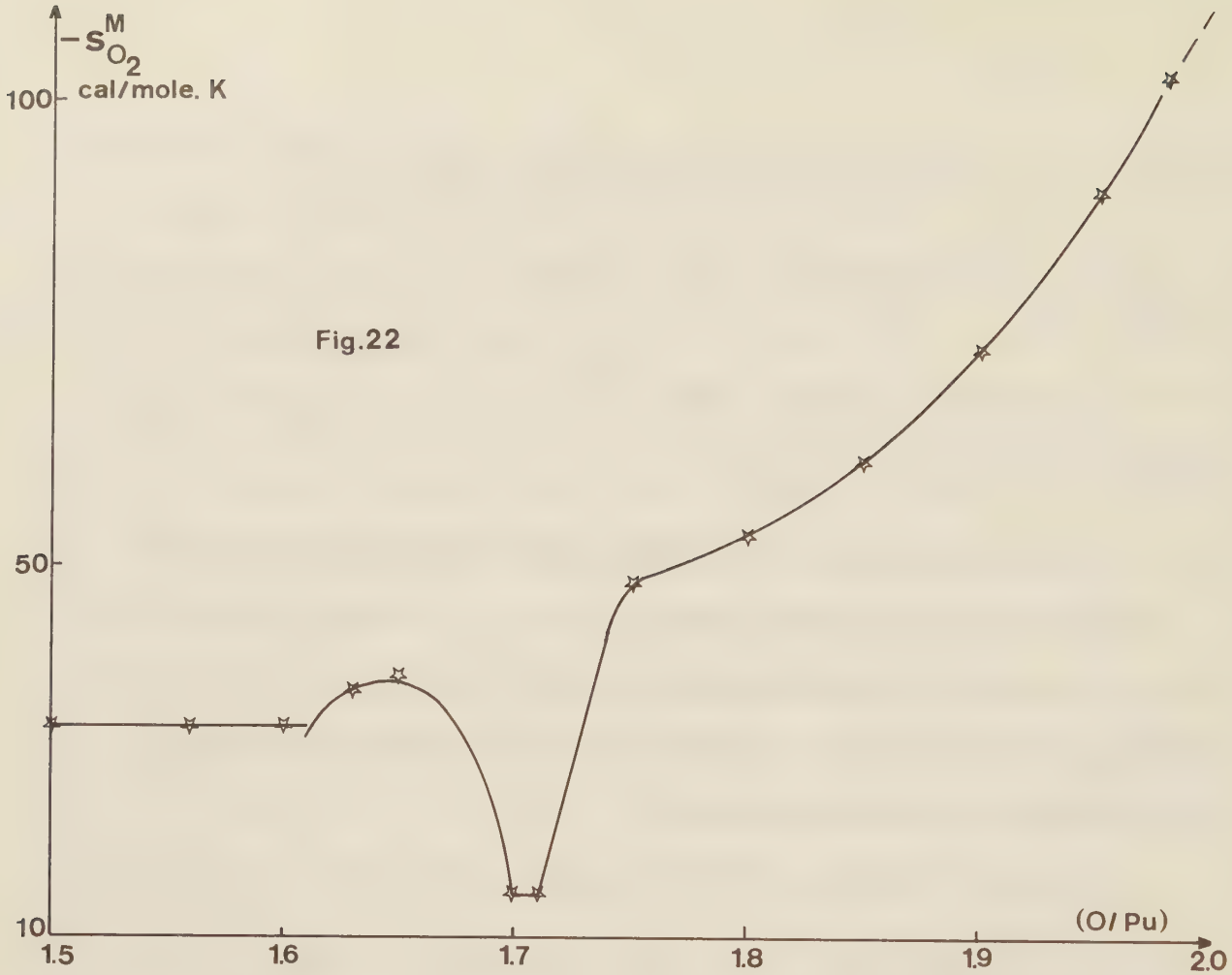

$-S^{M}_{O_2}$
cal/mole. K
100
50
10
1.5
1.6
1.7
1.8
1.9
2.0
(O/ Pu)

Fig.22

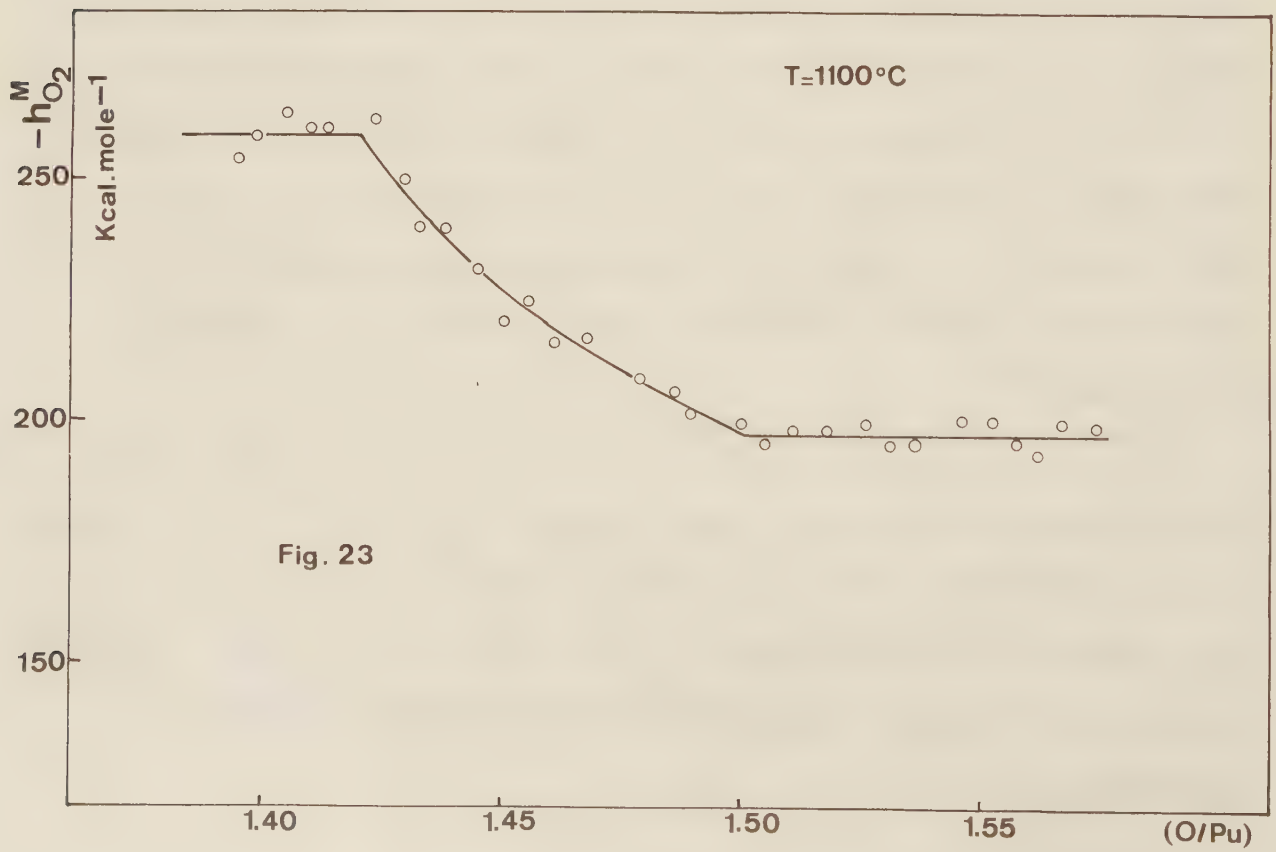

$-h^{M}_{O_2}$
Kcal.mole^{-1}
T=1100°C
250
200
150
1.40
1.45
1.50
1.55
(O/Pu)

Fig. 23

Pour O/Pu < 1,50, $h^M_{O_2}$ varie fortement jusqu'à une valeur d'environ - 259 Kcal/mole atteinte pour une composition O/Pu = 1,43, ce qui correspond à une phase Pu_2O_{3-y} dont le domaine d'existence est donc compris entre les limites 1,43 < O/Pu < 1,50; or jusqu'à présent, rien n'indiquait un domaine aussi large à cette température, puisqu'au delà de 1300°C, ce composé ne s'étendrait qu'entre 1,48 < O/Pu < 1,50 (33).

D'autre part, pour O/Pu < 1,43, nous avons l'amorce d'un palier à -259 Kcal/mole, qui correspond à un domaine biphasé: Pu_{liq} - Pu_2O_{3-y} .

Nous ne disposons toutefois, dans cette zone de composition, d'aucune donnée cinétique justifiant l'exploitation de nos mesures calorimétriques pour le calcul de $h^M_{O_2}$. Il est raisonnable de penser cependant que ces cinétiques sont favorables.

III.4.1. Comparaison avec le système Ce - O

Nous avons constaté une grande similitude dans les variations de $h^M_{O_2}$ pour PuO_{2-x} et CeO_{2-x} (figure 24) (35,36). Dans les deux cas, l'enthalpie de mélange de l'oxygène varie fortement entre MO_2 et $MO_{1,85}$ (environ de 15%) dans le domaine c.f.c. désordonné; nous avons surtout pour les deux oxydes un étroit domaine à deux phases pour la même composition O/M = 1,70. Cette allure identique justifie donc la comparaison entre les deux systèmes Pu - O et Ce - O.

Dans le cadre de la comparaison avec l'oxyde de cérium,

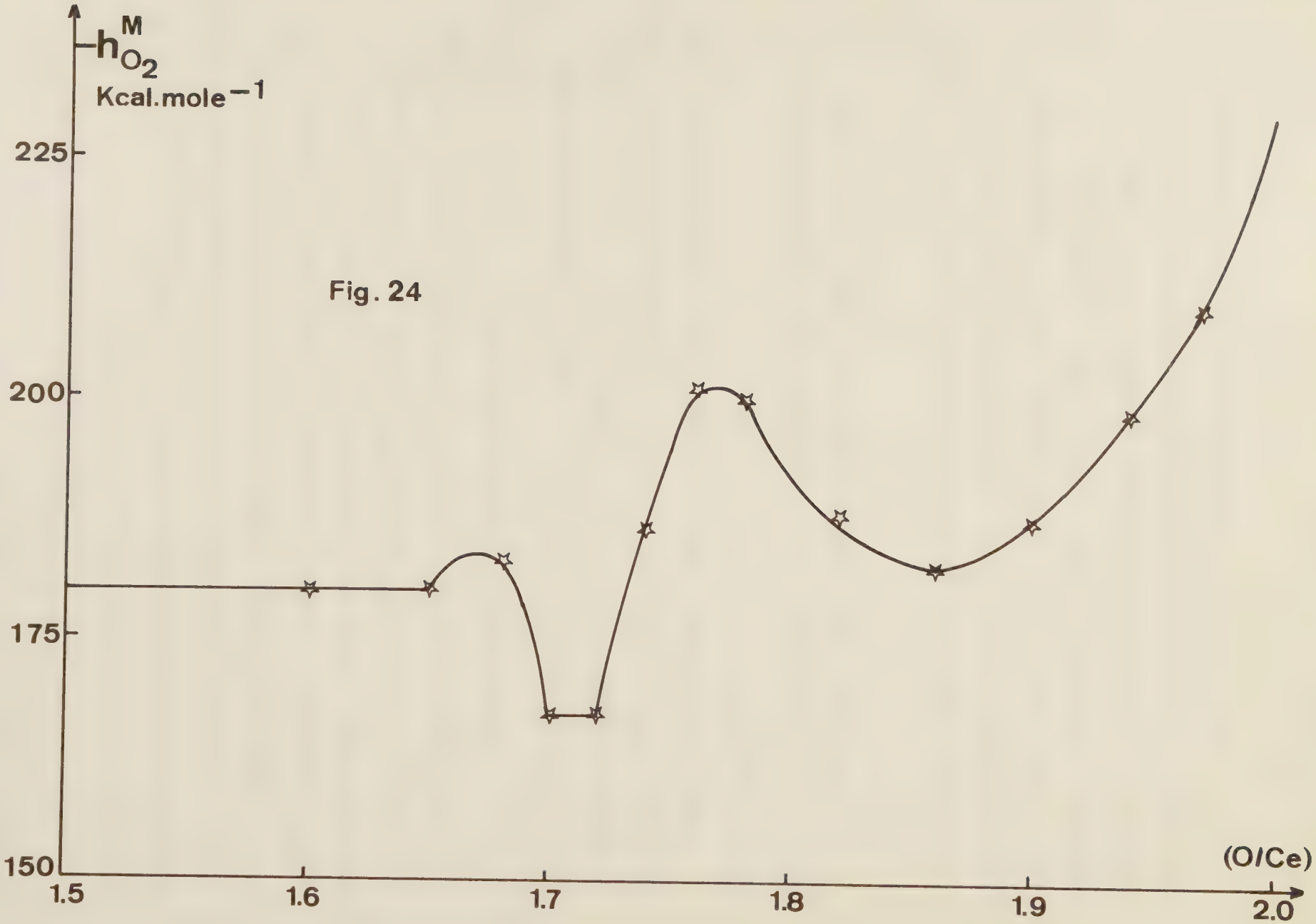


Fig. 24

on peut encore faire une remarque sur les formes respectives de $h^M_{O_2}$. En effet $h^M_{O_2}$ (O/Ce) présente un minimum autour de 1,85 et un maximum entre 1,75 et 1,80; or à la température ambiante, il existe deux composés de formule Ce_nO_{2n-2} avec n = 11 ($Ce\,O_{1,81}$) et n = 9 ($Ce\,O_{1,78}$) dont les structures correspondent à un état ordonné des défauts. Dans le cas de $Pu\,O_{2-x}$, $h^M_{O_2}$ décroît de façon continue jusqu'au delà de O/Pu = 1,75, sans présenter d'extremum, et les études de phases aux rayons X, n'ont jamais mis en évidence, à la température ambiante de composés stables entre $Pu\,O_{1,52}$ c.c et $Pu\,O_{2-x}$ c.f.c, mais au contraire un domaine biphasé.

III.5.1. Calculs thermodynamiques à partir des mesures au microcalorimètre.

a) l'enthalpie molaire partielle de mélange de l'oxygène peut permettre, par intégration, de calculer les variations d'enthalpie pour les réactions du type :

$$\frac{2}{y_2-y_1}\ Pu\,O_{y_1} + O_2 \longrightarrow \frac{2}{y_2-y_1}\ Pu\,O_{y_2} \qquad \Delta H°$$

En effet $$\Delta H° = \frac{1}{y_2-y_1}\int_{y_1}^{y_2} h^M_{O_2}\ dy \quad (1)$$

Nous avons porté dans le tableau suivant les valeurs de $\Delta H°_{1373}$ pour quelques réactions particulières.

Tableau (3)

Réactions	$-\Delta H°_{1373}$ (Kcal)
$4\ Pu\ O_{1,5} + O_2 \longrightarrow 4\ Pu\ O_2$	210 ± 5
$\frac{2}{0,39}\ Pu\ O_{1,61} + O_2 \longrightarrow \frac{2}{0,39}\ Pu\ O_2$	214 ± 5
$\frac{2}{0,11}\ Pu\ O_{1,5} + O_2 \longrightarrow \frac{2}{0,11}\ Pu\ O_{1,61}$	197
$\frac{2}{0,09}\ Pu\ O_{1,61} + O_2 \longrightarrow \frac{2}{0,09}\ Pu\ O_{1,70}$	195
$\frac{2}{0,01}\ Pu\ O_{1,70} + O_2 \longrightarrow \frac{2}{0,01}\ Pu\ O_{1,71}$	175
$\frac{2}{0,29}\ Pu\ O_{1,71} + O_2 \longrightarrow \frac{2}{0,29}\ Pu\ O_2$	221

Les incertitudes indiquées pour les deux premières réactions résultent de la dispersion de nos valeurs expérimentales de $h^M_{O_2}$.

b) Calcul de l'enthalpie de formation de Pu_2O_3 et $Pu_{1,61}$

soit : $2\ Pu_2O_3 + O_2 \longrightarrow 4\ Pu\ O_2 \quad \Delta H°$

nous pouvons écrire :

$$4\ \Delta H°_{f298}\ Pu\ O_2 = 2\ \Delta H°_{f298}\ Pu_2O_3 + \Delta H°_{298}$$

$$\text{or} \quad \Delta H°_{298} = \Delta H°_{1373} - \int_{298}^{1373} \Delta Cp\ dT$$

$$\text{donc } \Delta H°_{f298}\ Pu_2O_3 = 2\ \Delta H°_{f298} Pu\ O_2 - \tfrac{1}{2}\left[\Delta H°_{1373} - \int_{298}^{1373} \Delta Cp\ dT\right.$$

Nous avons pris les valeurs suivantes de Cp en $cal.K^{-1}.mole^{-1}$:

$$Cp\ O_2 = 7,16 + 10^{-3}T - 0,40\ 10^5\ T^{-2} \qquad (37)$$

$$Cp\ Pu\ O_2 = 19,34 \pm 1 + 1,56 . 10^{-3}T - 2,8\ 10^5 T^{-2} \qquad (38)$$

$$Cp\ Pu_2O_3 = 36,6 \pm 2,3 + 3,12 . 10^{-3}T - 5,6\ 10^5 T^{-2} \qquad (38)$$

et $\Delta H°_{1373} = - 210 \pm 5$ Kcal (39)

$\Delta H°_{f298}\ Pu\ O_2 = - 252,80 \pm 0,8$ Kcal/mole (38)

Nous avons trouvé : $\Delta H°_{f298}\ Pu_2O_3 = - 402,7$ Kcal valeur voisine de celle de Markin : - 408,7 Kcal, bien qu'il y ait une différence sensible dans les courbes $h^M_{O_2}$ (O/Pu).

Nous avons effectué les mêmes calculs pour $Pu\ O_{1,61}$ à partir de la réaction ;

$$\frac{2}{0,39}\ Pu\ O_{1,61} + O_2 \longrightarrow \frac{2}{0,39}\ Pu\ O_2 \qquad \Delta H°$$

en prenant $Cp\ Pu\ O_{1,61} = 18,7 \pm 1,3 + 0,8.10^{-3}T - 2,8\ 10^5 T^{-2}$

et $\Delta H°_{1373} = - 214$ Kcal ± 5

on trouve : $\Delta H°_{f298}\ Pu\ O_{1,61} = - 211,4$ Kcal

Nous avons porté dans le tableau (4) nos enthalpies de formation standard, ainsi que celles de Markin pout Pu_2O_3 et $Pu\ O_{1,61}$.

Tableau (4)

	$-\Delta H°_{f\,298}$ nos résultats (Kcal)	$-\Delta H°_{f\,298}$ résultats de Markin (Kcal)
Pu_2O_3	402,7 ± 5	408,7 ± 3
$Pu\,O_{1,61}$	211,4 ± 4	213,9 ± 1,5

Les incertitudes sur les valeurs de $\Delta H°_{f\,298}$ proviennent des incertitudes de Cp, $\Delta H°_{1373}$ et $\Delta H°_{f\,298}$ $Pu\,O_2$.

c) Les valeurs de l'entropie molaire partielle de mélange de l'oxygène $s^M_{O_2}$ reportées sur la figure (22) peuvent également être intégrées selon la relation (2) :

$$\Delta S° = \frac{1}{y_2 - y_1} \int_{y_1}^{y_2} s^M_{O_2}\, dy \quad (2)$$

Nous avons porté dans le tableau (5) les valeurs de $S°_{298}$ obtenues à partir de nos résultats, ainsi que les valeurs correspondantes calculées par Markin pour Pu_2O_3 et $Pu\,O_{1,61}$.

Tableau (5)

	$S°_{298}$ u.e nos résultats	$S°_{298}$ u.e Markin
Pu_2O_3	38,1 ± 6	34,0 ± 5
$Pu\,O_{1,61}$	20,8 ± 4	19,2 ± 2,5

d) Exploitation des résultats $h^M_{O_2}$ (O/Pu) pour 1,4 < O/Pu < 1,6.

Les valeurs de $h^M_{O_2}$ (O/Pu) de la figure (23) nous permettent également de calculer l'enthalpie de formation de Pu_2O_3.

Si on considère la réaction :

$$\frac{4}{3}\ Pu + O_2 \longrightarrow \frac{2}{3}\ Pu_2O_3 \quad \Delta H°,$$

on peut écrire :

$$\Delta H°_{f\ 298} = \frac{3}{2}\ \Delta H°_{1373} - \frac{3}{2} \int_{298}^{1373} \Delta Cp\ dT$$

où $\Delta Cp = \frac{2}{3}\ Cp\ Pu_2O_3 - \frac{4}{3}\ Cp\ Pu - Cp\ O_2$

En appliquant la relation (1) , nous trouvons :

$$\Delta H°_{1373} = - 256 \text{ Kcal}$$

En prenant les mêmes valeurs de Cp que précédemment ,

on obtient : $\int_{298}^{1373} \Delta Cp\ dT = 4$ Kcal

Nous avons trouvé : $\Delta H°_{f298}\ Pu_2O_3 = - 390$ Kcal

Cette valeur qui est à comparer avec la précédente également obtenue par microcalorimétrie : - 402,7 Kcal, est sans doute moins précise, et nous ne la retiendrons pas, car la valeur de $h^M_{O_2}$ (O/Pu) pour le domaine Pu + Pu_2O_3 est mal définie, nous disposons en effet de peu de points expérimentaux.

III.6. Détermination des enthalpies de formation dans le système Pu - O

Nous avons effectué des mesures à la bombe calorimétrique sur

les oxydes Pu O_{2-x} afin de compléter et de recouper nos mesures au microcalorimètre. Nous avons ainsi obtenu des données thermodynamiques sur le système Pu - O par voie directe, et surtout, nous avons pu confirmer la validité de notre étalonnage chimique du microcalorimètre par oxydation du thorium.

III.6.1. Calorimétrie

La méthode utilisée est la calorimétrie adiabatique et l'appareil est un calorimètre PARR. L'appareil et ses accessoires : thermomètre, déclencheur, balance sont placés en boîte à gants.

Les échantillons à étudier sont placés dans une coupelle plate en platine dans la bombe à combustion. Ils sont préalablement recouverts d'un mélange à base de collodion, glyptal et acétone, afin d'éviter une oxydation spontanée sous oxygène ou sous air et de faciliter la combustion. On introduit dans la bombe de l'oxygène sous une pression d'environ 35 kg/cm^2 et la réaction est amorcée par une résistance de chauffage en platine enroulée au-dessus de l'échantillon.

Le dégagement de chaleur provoqué par oxydation se traduit par l'élévation de la température de l'eau dans laquelle la bombe est plongée; les lectures de température sont faites toutes les trente secondes avec une précision de 5.10^{-3}°C. L'utilisation du vernis de protection nécessite des corrections; des essais préliminaires ont donné, pour sa chaleur de combustion la valeur : 6,5 cal/g.

L'étalonnage de l'appareil ou valeur en eau est effectué

par combustion d'acide benzoïque pur (Q = 6,313 Kcal/g).

Pour exploiter correctement les chaleurs de combustion, il faut mesurer après chaque expérience le rendement de la réaction et en tenir compte dans le bilan global.

En ce qui conserne les oxydes de plutonium, les réactions sont totales et on obtient toujours Pu O_2.Des pesées à 0,1 mg près ont révélé en outre que Pu O_2 n'adsorbait pas d'oxygène sous une pression de 35 kg/cm^2.

Les produits utilisés ont été préparés par réduction de Pu O_2 par le métal en proportions convenables selon la technique déjà décrite au I.6.3.

III.6.2. Résultats expérimentaux

Nous avons mesuré les chaleurs de combustion pour des oxydes ayant deux compositions différentes et nous avons porté les résultats dans le tableau (6).

Tableau (6)

Réaction utilisée pour le calcul	(O/Pu) initial	$-\Delta H^\circ_{C298}$ (Kcal)	$-\Delta H^\circ_{C298}$ (µcalorim) (Kcal)
$\frac{1}{0,215}$ Pu $O_{1,57} + O_2 \rightarrow \frac{1}{0,215}$ Pu $O_{2,00}$	1,57	208 ± 2	210 ± 7
$\frac{1}{0,245}$ Pu $O_{1,51} + O_2 \rightarrow \frac{1}{0,245}$ Pu $O_{2,00}$	1,51	206 ± 2	207 ± 7

Nous avons également porté dans le tableau (6) les valeurs correspondantes obtenues par intégration de $h^M_{O_2}$ selon la

méthode décrite au paragraphe III.5.1. Nous avons utilisé les valeurs de Cp suivantes obtenues à partir des Cp Pu_2O_3 et $Pu\ O_{1,61}$:

$$\left.\begin{aligned} Cp\ Pu\ O_{1,51} &= 18,34 + 1,49\ 10^{-3}T - 2,8\ 10^{5}T^{-2} \\ Cp\ Pu\ O_{1,57} &= 18,55 + 1,08\ 10^{-3}T - 2,8\ 10^{5}T^{-2} \end{aligned}\right\} \text{en cal. } K^{-1}.\text{mole}^{-1}$$

Pour les résultats obtenus à la bombe, l'incertitude correspond à la dispersion des valeurs expérimentales.

Pour les résultats obtenus au microcalorimètre, l'incertitude correspond à l'imprécision de $h^{M}_{O_2}$: $\pm$ 5 Kcal et des capacités calorifiques : $\pm$ 2 Kcal.

Il existe un bon accord entre les deux séries de résultats ce qui constitue une excellente justification de l'étalonnage du microcalorimètre par le thorium à 1100°C.

III.6.3. Calcul des enthalpies de formation de composés dans le domaine $Pu\ O_{1,5}$ - $Pu\ O_{1,61}$

En utilisant les relations thermodynamiques fondamentales sur les systèmes en équilibre, il est possible d'obtenir des données supplémentaires. Nous pouvons calculer l'enthalpie de formation de $Pu\ O_{1,5}$ à partir des expériences à la bombe. En effet d'après les équations (3) et (4) :

$$\frac{1}{0,245}\ Pu\ O_{1,51} + O_2 \longrightarrow \frac{1}{0,245}\ Pu\ O_2 \qquad (3)$$

$$200\ Pu\ O_{1,5} + O_2 \longrightarrow 200\ Pu\ O_{1,51} \qquad (4)$$

nous pouvons écrire :

$$\Delta H°_f\ Pu\ O_{1,51} = \Delta H°_f\ Pu\ O_2 - 0,245\ \Delta H°$$

$$\Delta H°_f\ Pu\ O_{1,5} = \Delta H°_f\ Pu\ O_{1,51} - \frac{\Delta H'°}{200}$$

où $\Delta H°$ et $\Delta H'°$ sont les enthalpies standard des réactions (3 et 4). La valeur de $\Delta H°_{298}$ vient d'être déterminée à la bombe. On connaît la valeur de $\Delta H'°_{1373}$ qui n'est rien d'autre que celle de $h^{M}_{O_2}$ mesurée au microcalorimètre dans le domaine à deux phases Pu_2O_3 - Pu $O_{1,61}$ soit :

$$\Delta H'°_{1373} = - 197 \text{ Kcal}$$

On en déduit $\Delta H'°_{298}$ en utilisant pour valeurs des Cp celles indiquées plus haut. Les mêmes calculs ont été effectués pour le composé Pu $O_{1,57}$ et nous avons porté dans le tableau suivant les enthalpies de formation standard de différents oxydes à partir des données précédentes.

O/Pu	$- \Delta H°_{f\,298}$ (Kcal)
1,5	201,2
1,51	202,3
1,57	208,1

III.7.1. Rappels sur le diagramme ternaire U, Pu - O à haute température

Le diagramme ternaire U, Pu - O a fait l'objet de différentes études, dont les résultats ont été présentés au dernier Panel de Vienne (9, 38, 40, 41, 42) et des modifications y ont été apportées à la suite des travaux récents de S ri et Al.(43)

A haute température, les composés (U, Pu) $O_{2 \pm x}$ présentent un large domaine d'existence de structure cubique à faces

centrées, type fluorine, comme le montre la figure (25).

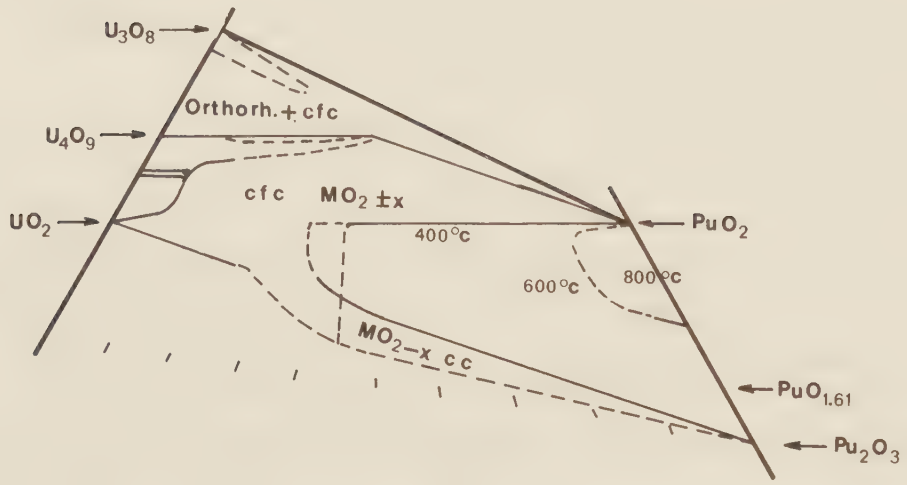


Diagramme U-Pu-O à 400, 600, 800°c

Fig. 25

Nous savons d'autre part que UO_2 et Pu O_2 forment une solution solide continue pour toutes les concentrations cationiques.

Pour décrire les composés du domaine monophasé $(U,Pu)O_2 \pm x$, nous attribuerons au plutonium ou à l'uranium des valences variables suivant la zone considérée, ainsi qu'on le fait habituellement dans l'étude de ces oxydes (1).

- dans la zone sous-stoechiométrique, le plutonium a une valence variable, inférieure à + 4, l'uranium conservant la valence fixe + 4.

- dans la zone sur-stoechiométrique, l'uranium a une valence variable, supérieure à + 4, le plutonium conservant la valence fixe + 4.

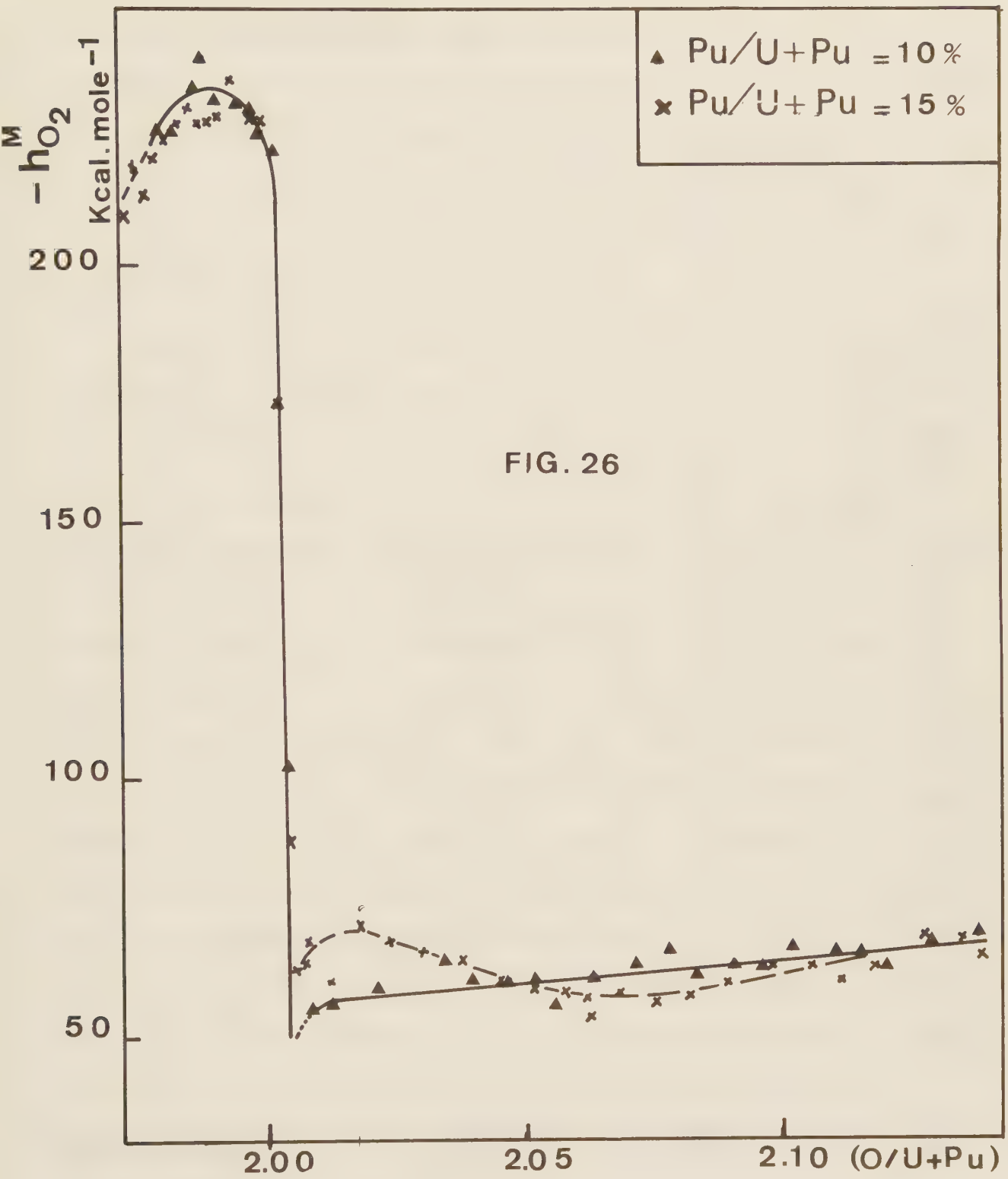

▲ Pu/U+Pu = 10 %
× Pu/U+Pu = 15 %
$-h_{O_2}^{M}$ Kcal.mole^{-1}
200
150
100
50
2.00
2.05
2.10 (O/U+Pu)

FIG. 26

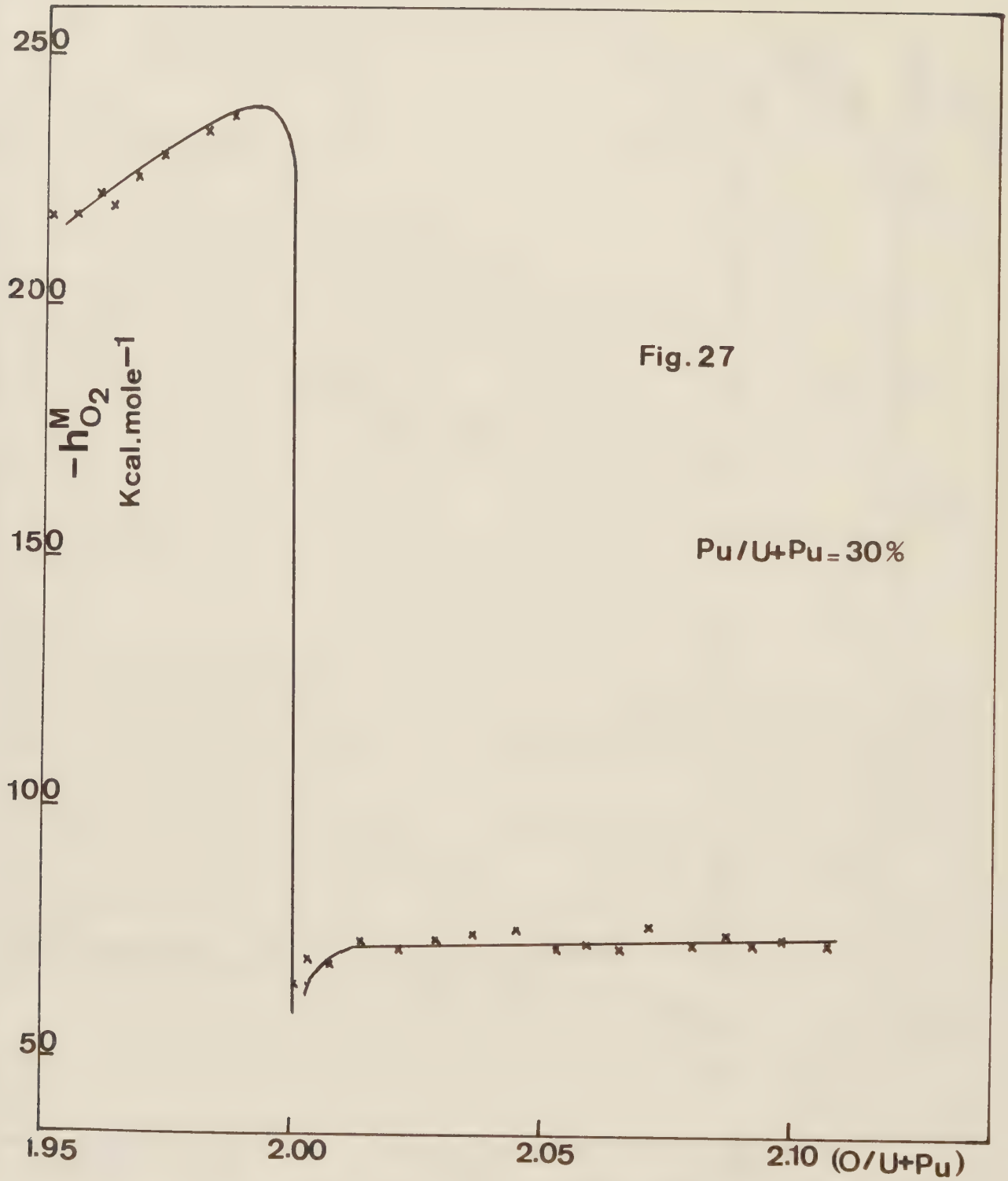

250
200
150
100
50
$-h^{M}_{O_2}$ Kcal.mole^{-1}
Pu/U+Pu = 30%
1.95
2.00
2.05
2.10 (O/U+Pu)

Fig. 27

Pour les composés de teneur en Pu allant jusqu'à 30% environ, le domaine monophasé sous-stoechiométrique s'étend jusqu'aux valeurs du rapport O/U+Pu pour lequel tous les atomes de plutonium ont la valence + 3, ce qui donne une limite théorique : $(U_y , Pu_{1-y}) O_{1,5 + 0,5 y}$, où y est le pourcentage d'atomes d'uranium.

Dans la zone sur-stoechiométrique, la limite de ce domaine monophasé est comprise entre $MO_{2,15}$ et $MO_{2,20}$, nous observons au-delà un domaine à deux phases MO_{2+x} c.f.c., M_4O_9 c.f.c.(44).

Pour les composés de teneur en Pu supérieure à 50%, la mesure à température ambiante du paramètre de la phase MO_{2-x}(9) en équilibre avec l'alliage métallique (U, Pu) montre que la limite du domaine sous-stoechiométrique se situe sur une ligne $UO_{1,88}$ (64,9% O_2) - Pu $O_{1,5}$ (60% O_2) jusqu'à une teneur de 70% de plutonium. Nous supposons qu'à haute température cette limite varie peu, ce tracé implique donc une réduction de certains ions U^{4+} en U^{3+}. Pour les teneurs supérieures à 70% de plutonium, il semble que le diagramme soit plus compliqué que celui couramment admis. En effet, pour le composé $(U_{0,24} Pu_{0,76}) O_{2-x}$ (39), le diagramme pseudo-binaire (U, Pu)-O présente à haute température une succession de domaines : c.f.c., c.f.c.+ c.c.,c.c, c.c + métal qui rappellent le diagramme binaire Pu - O. On doit donc considérer que dans cette zone le diagramme ternaire représenté sur la figure (25) est incorrect et qu'il doit être modifié.

Dans la zone sur-stoechiométrique, le domaine c.f.c est

limité par un domaine biphasé: c.f.c. + orthorhombique, cette limite étant environ $MO_{2,25}$ pour la teneur à 50% de plutonium.

III.7.2. Données thermodynamiques

Les seules données thermodynamiques que nous possédons actuellement sont des valeurs d'énergie libre $g^M_{O_2}$ obtenues par des mesures de force électromotrice de piles à électrolyte solide (45) en fonction de la température pour les compositions : Pu / U + Pu = 11 , 15 et 30% ; nous manquons de données thermodynamiques pour les teneurs plus élevées en plutonium.

III.8.1.Mesures microcalorimétriques à 1100°C

III.8.1.1. Faibles teneurs en plutonium

Nous avons effectué la mesure de $h^M_{O_2}$ (O/U+Pu) pour trois valeurs du rapport Pu/U+Pu = 10,15 et 30%, suivant la même technique que pour les oxydes de plutonium Pu O_{2-x}

Les compositions initiales, qui étaient respectivement $(U_{0,9}\ Pu_{0,1})\ O_{1,98}$, $(U_{0,85}\ Pu_{0,15})\ O_{1,97}$ et $(U_{0,7}\ Pu_{0,3})\ O_{1,95}$ correspondent toutes à des composés monophasés c.f.c.. Les courbes tracées sur les figures (26) et (27) présentent deux parties distinctes :

a) pour (O/M) < 2, nous retrouvons les fortes valeurs de $-h^M_{O_2}$ que nous avons mesurées pour les oxydes Pu O_{2-x}, de composition proche de (O/Pu) = 2,0 (environs 235 Kcal/mole)

b) pour (O/M) > 2, l'allure des courbes est semblable à celle obtenue avec les oxydes UO_{2+x} (5), avec en particulier

la forte chute de $-h^M_{O_2}$ pour (O/M) # 2. Nos résultats (figures 26 - 27) semblent de plus indiquer l'existence d'un minimum de $-h^M_{O_2}$ près de la composition stoechiométrique comme dans le cas de UO_{2+x} . En particulier, pour l'oxyde à 10% de plutonium, nous avons mis en évidence une remontée de $-h^M_{O_2}$ jusqu'à 71 Kcal/mole pour la composition (O/M) = 2,017.

Ce minimum doit se situer entre $MO_{2,00}$ et $MO_{2,005}$ et doit avoir une valeur inférieure à 50 Kcal/mole. Nous ne pouvons déterminer ces coordonnées avec plus de précision car δx, variation de composition lors d'une oxydation élémentaire, bien que seulement de l'ordre de 5.10^{-3}, est cependant trop importante; rappellons que pour UO_{2+x}, le minimum est obtenu pour : O/U = 2,0018 et $-h^M_{O_2}$ = 7 Kcal/mole.

Dans le domaine sur-stoechiométrique, les mesures au microcalorimètre ne sont plus possibles, ainsi que nous l'avons vu au paragraphe I.4., lorsque la pression partielle d'oxygène en équilibre avec l'oxyde est trop élevée; ainsi pour $(U_{0,89}\ Pu_{0,11})\ O_{2,08}$, $g^M_{O_2}$ =-42,5 Kcal/mole à 1100°C, ce qui correspond à un P_{O_2} de 10^{-4} Torr que l'on lit à la jauge de Mac Leod ; on constate alors que les cinétiques d'oxydation sont lentes et nous ne pouvons plus exploiter avec précision les thermogrammes enregistrés.

a) <u>Comparaison avec les résultats de Markin obtenus par dérivation de $g^M_{O_2}$</u>

Les résultats de Markin pour le composé à 30% de Pu ne sont pas très différents des nôtres sauf pour O/U+Pu < 2.

En effet, il obtient une faible variation de $h^M_{O_2}$ avec la composition, n'excédant pas 10 Kcal/mole lorsque la composition O/U+Pu passe de 1,865 à 2, alors que nous trouvons une variation, en sens opposé, de 25 Kcal/mole lorsque la composition passe seulement de 1,95 à 2.

b) Interprétation

La courbe $h^M_{O_2}$ (O/U+Pu) étant similaire à celle de Pu O_{2-x} pour (O/U+Pu) < 2 et à celle d'UO_{2+x} pour (O/U+Pu) > 2, on peut raisonnablement penser que l'introduction d'oxygène dans (U,Pu) $O_{2\pm x}$ doit se faire dans ces deux domaines de composition de la même manière que pour les oxydes simples correspondants:

- pour (O/U+Pu) < 2, les ions Pu s'oxydant jusqu'à la valence + 4, les ions U conservant la valence + 4.

- Pour (O/U+Pu) > 2, ce sont les ions Pu qui gardent la valence + 4, et les ions U qui s'oxydent, Pu O_2 joue le rôle d'un diluant inerte vis-à-vis de UO_{2+x}, de la même façon que Th O_2 dans (Th,U)O_{2+x} (46). Dans ce second cas, on peut estimer que le schéma de structure que Willis a proposé pour les oxydes UO_{2+x} reste valable pour (U,Pu)O_{2+x}. Il a montré par une étude de diffraction de neutrons sur UO_{2+x} (47 - 48), qu'il existait deux types de sites intersticiels O' et O" (figure 28).

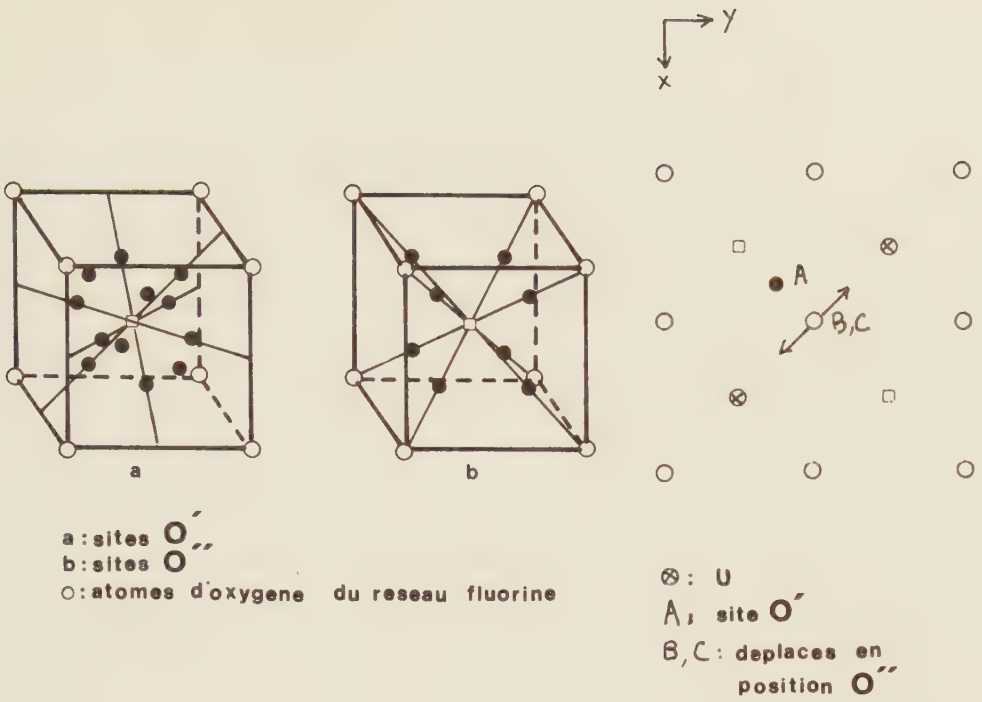


Fig. 28

Lorsqu'un atome d'oxygène entre en position O', il repousse les deux plus proches atomes d'oxygène du réseau en position O", créant ainsi deux lacunes sur les sites normaux, ce qui laisse la possibilité d'introduire un nouvel atome d'oxygène en position O' sans perturber le réseau.

Dans ce schéma, la distance entre un atome d'uranium et un atome d'oxygène O' est 2,18 Å , ce qui entraîne qu'un atome O' est lié avec deux atomes d'uranium proches voisins. Or cette structure complexe peut se retrouver dans $(U_{0,7}Pu_{0,3})O_{2+x}$ puisqu'au moins 98% des atomes d'uranium ont un autre atome d'uranium proche voisin.

c) Entropie

Nous avons tracé la courbe $s^M_{O_2}$ (O/M) pour Pu/U+Pu = 30% (figure 29) en utilisant les valeurs d'énergie libre $g^M_{O_2}$ de Markin et

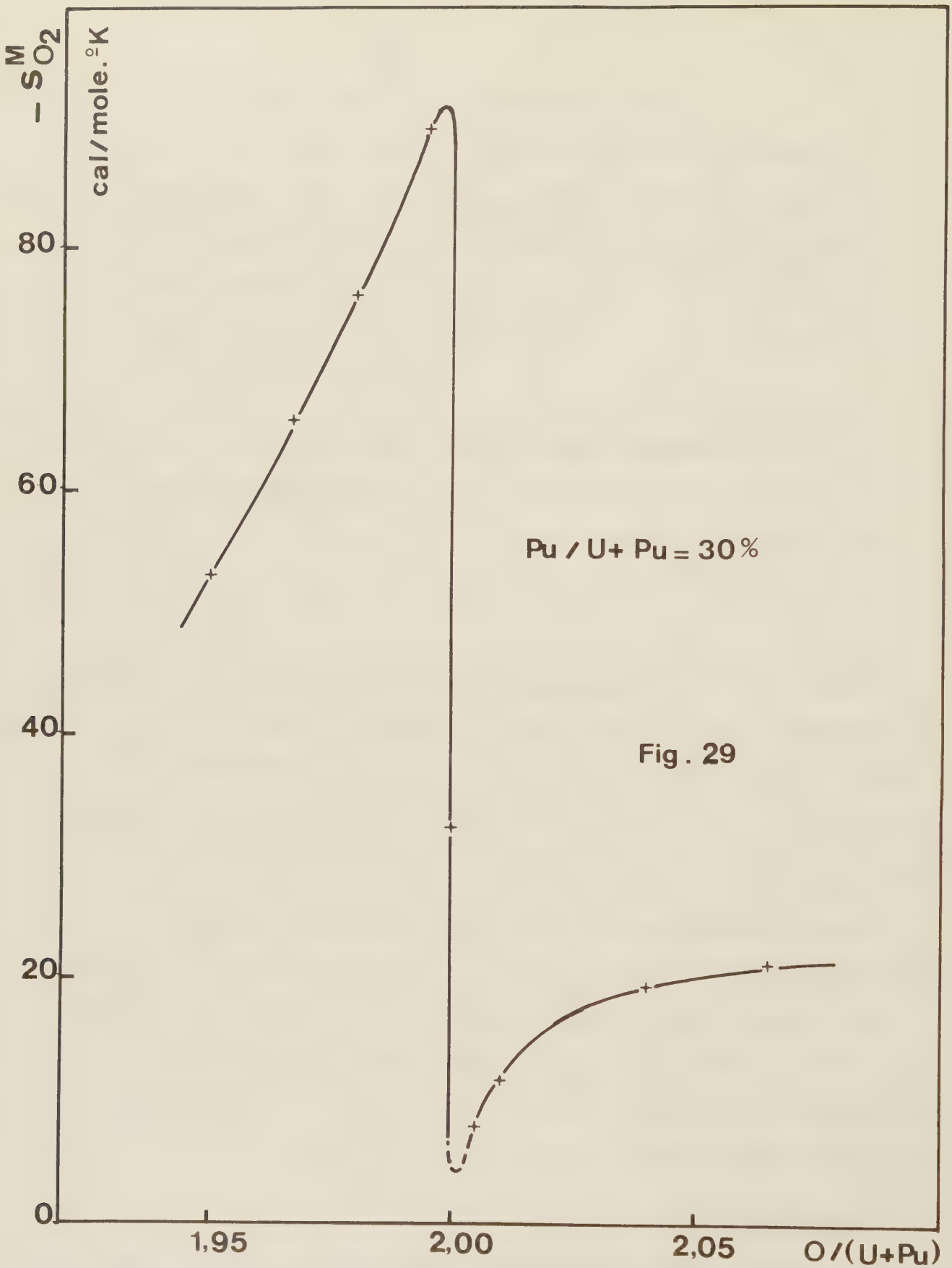


Fig . 29

Mac Iver et nos valeurs d'enthalpie. Comme pour les valeurs de $h^M_{O_2}$, $- s^M_{O_2}$ présente une forte chute pour O/U+Pu = 2, passant de 90 u.e. à 8 u.e. lorsque O/U+Pu varie de 1,995 à 2,005, le minimum d'entropie se situant également entre 2,00 et 2,005. Cette courbe peut être interprétée de façon satisfaisante à l'aide d'un modèle d'Anderson (49), faisant intervenir simultanément des oxygènes intersticiels et des lacunes d'oxygène, les premiers étant prépondérants pour (O/U+Pu) > 2 et les dernières intervenant pratiquement seules pour (O/U+Pu) < 2.

Remarquons qu'un tel modèle est tout à fait compatible avec notre interprétation précédente.

Les résultats expérimentaux montrent que les grandeurs $g^M_{O_2}$, $h^M_{O_2}$, $s^M_{O_2}$ varient très rapidement au voisinage de (O/M)=2. En conséquence, il est difficile de leur attribuer des valeurs précises pour la composition stoechiométrique.

III.8.1.2. Fortes teneurs en plutonium

Nous avons effectué des mesures de $h^M_{O_2}$ (O/U+Pu) pour des fortes teneurs en plutonium : 50,76,80,85% de Pu.

La courbe à 50% de Pu présente un aspect particulier, (figure 30). En effet, $h^M_{O_2}$ est sensiblement constant de part et d'autre de la stoechiométrie, dans une zone de composition qui correspond à un seul et unique domaine monophasé, ainsi qu'on a pu le vérifier par une étude de rayons X à haute température. Pour les teneurs plus élevées en Pu, les courbes présentées sur les figures (31, 32, 33) ont sensiblement toutes

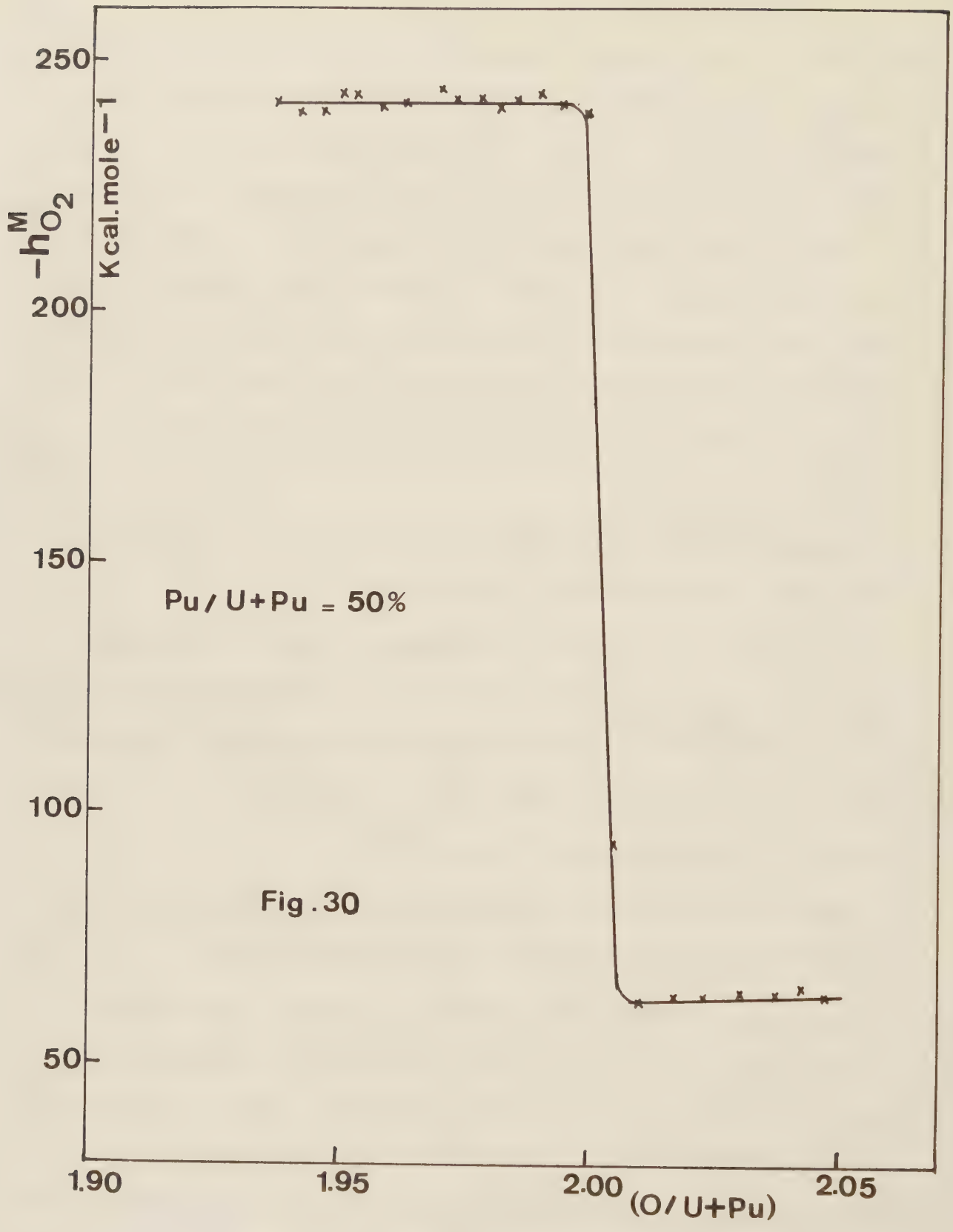

250
200
150
100
50
$-h^{M}_{O_2}$ Kcal.mole^{-1}
Pu / U+Pu = 50%
1.90
1.95
2.00
2.05
(O / U+Pu)

Fig . 30

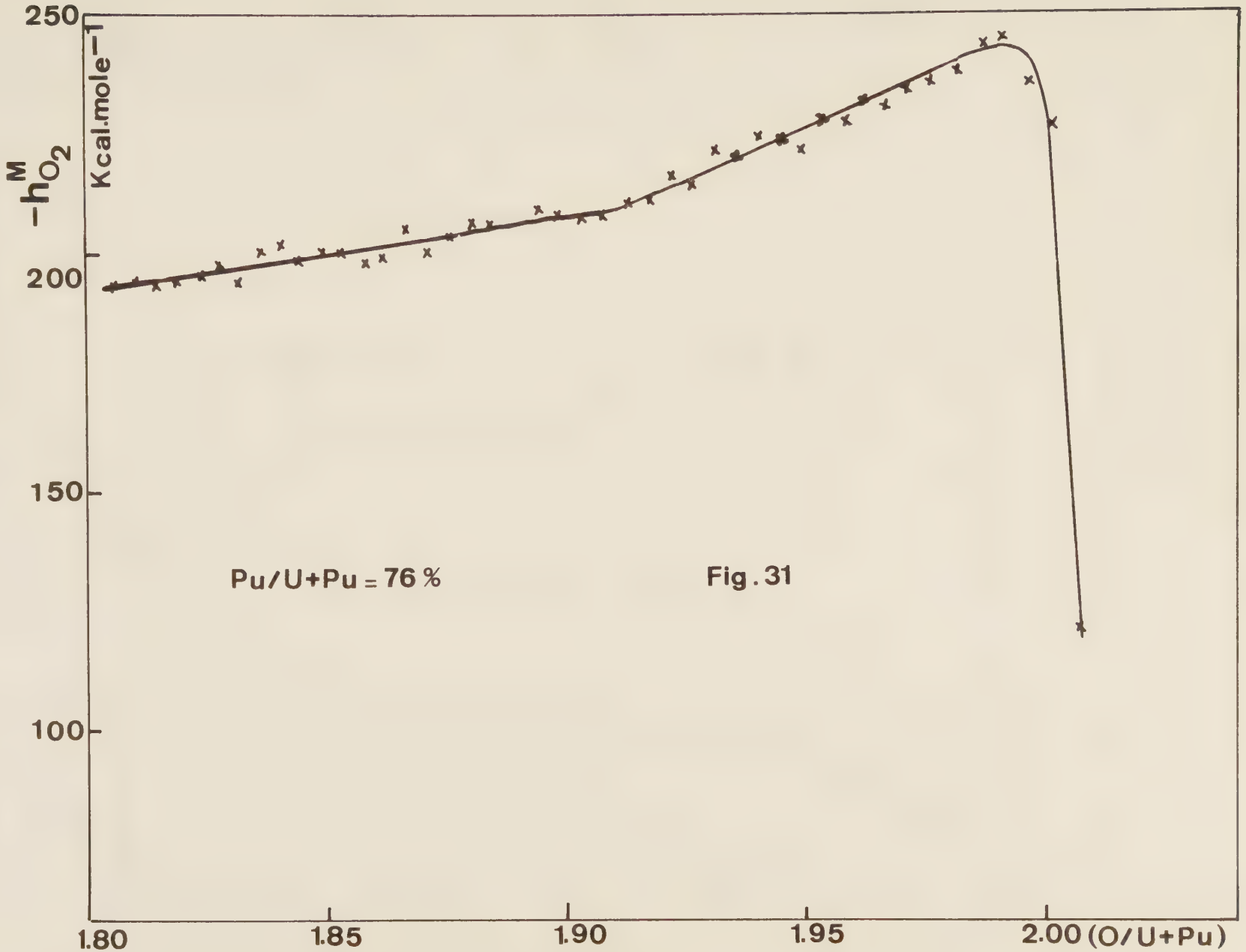

250
200
150
100
$-h^{M}_{O_2}$ Kcal.mole^{-1}
1.80
1.85
1.90
1.95
2.00 (O/U+Pu)
Pu/U+Pu = 76 %

Fig. 31

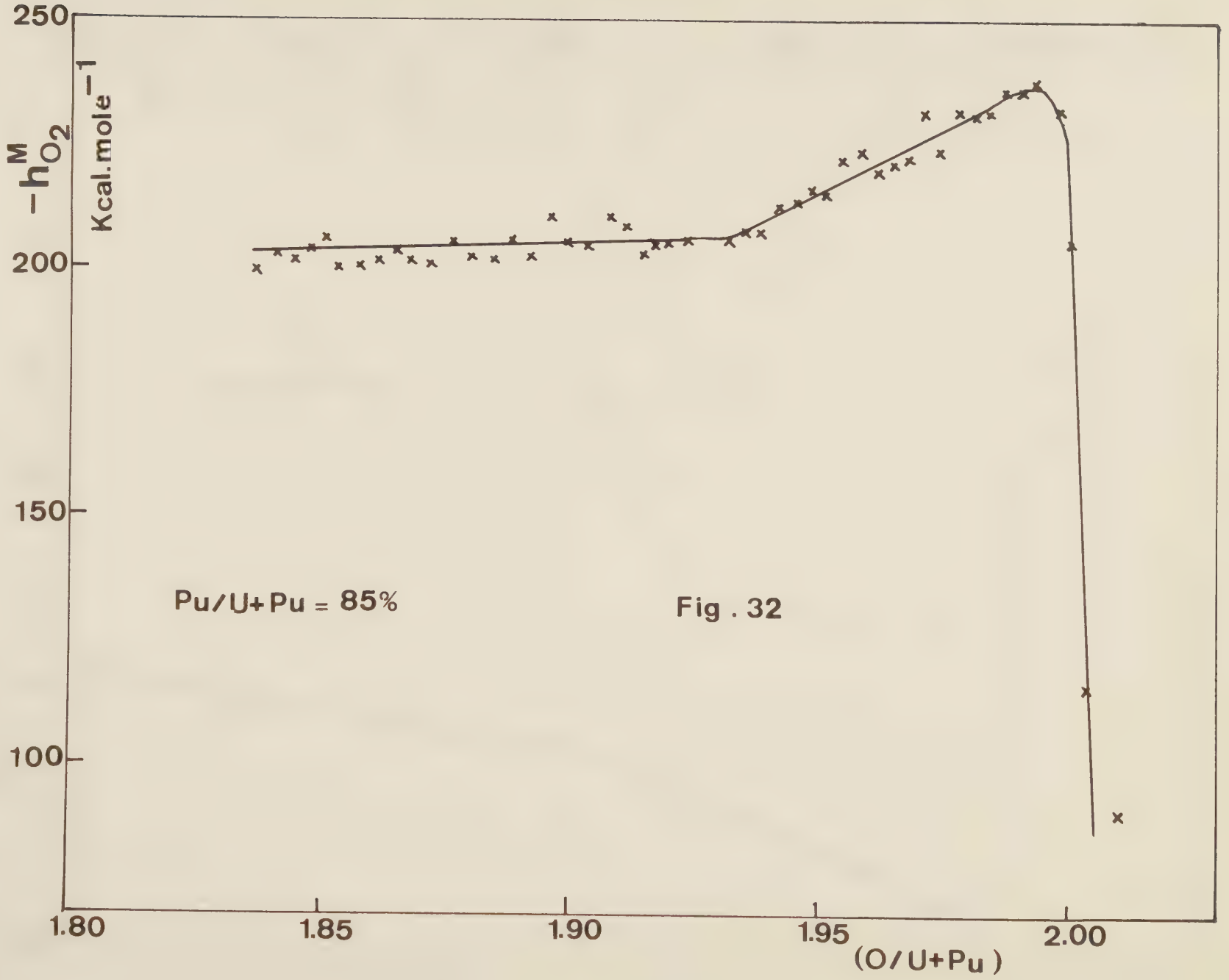

250
200
150
100
$-h^{M}_{O_2}$ Kcal.mole^{-1}
1.80
1.85
1.90
1.95
2.00
(O/U+Pu)
Pu/U+Pu = 85%

Fig . 32

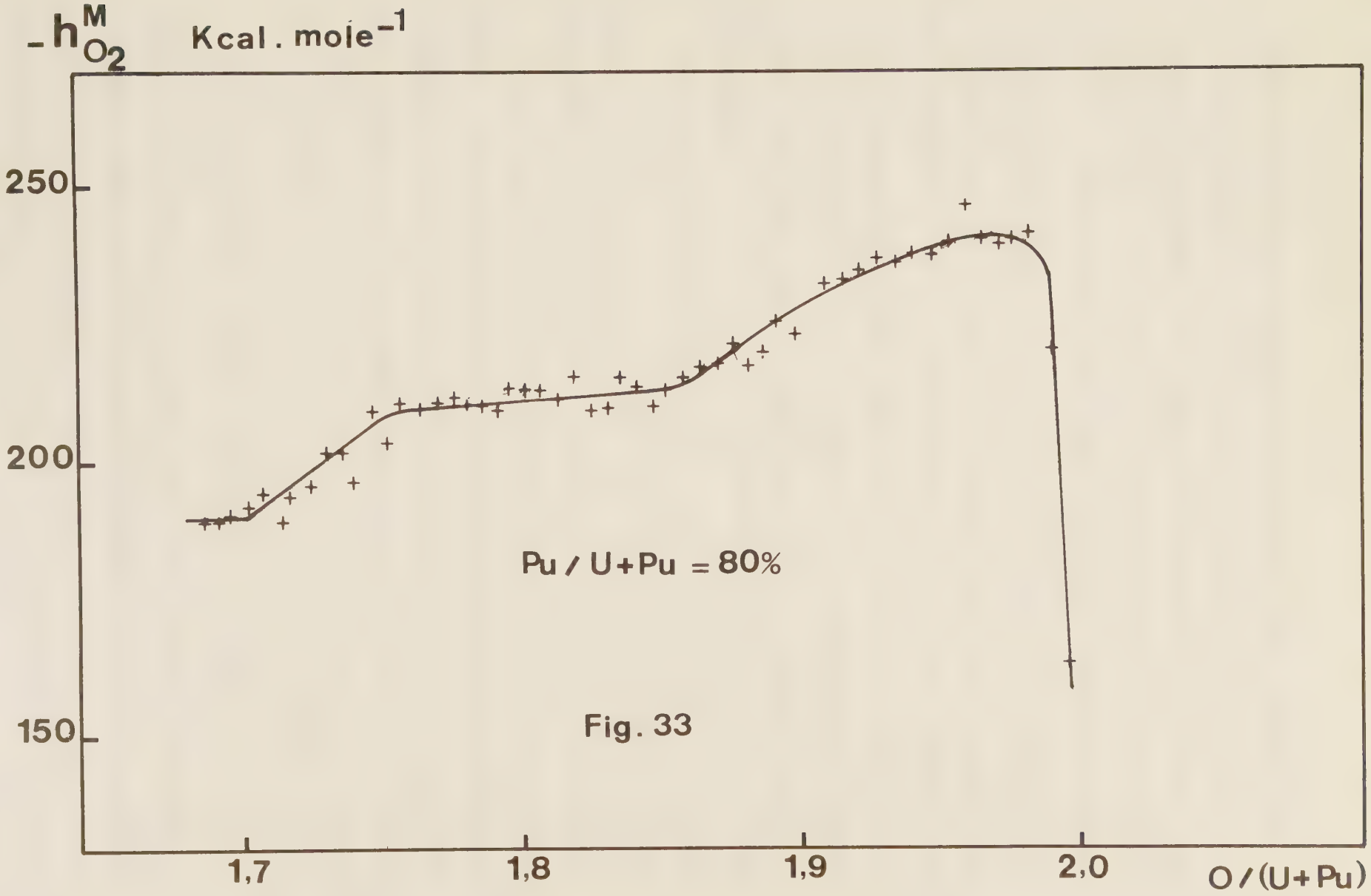


Fig. 33

le même aspect : nous observons une croissance régulière de $-h^M_{O_2}$ lorsque (O/M) augmente jusqu'à 2,0. Les valeurs maximales de $-h^M_{O_2}$ se situent toutes autour de 240 Kcal/mole pour une valence de plutonium : $V_{Pu} = 3,95$. De plus, toutes ces courbes présentent une forte chute pour O/U+Pu = 2.

Il était intéressant d'étudier spécialement un composé très réduit. Nous avons choisi $(U_{0,2}\ Pu_{0,8})O_{2\pm x}$ pour lequel nous sommes partis d'un rapport O/U+Pu = 1,68, soit une valence moyenne de plutonium $V_{Pu} = 3,2$. Pour cette composition, le produit est probablement biphasé, mais nous n'avons pas assez de mesures autour de O/M = 1,70 pour affirmer avec certitude qu'il existe un plateau correspondant au domaine à deux phases. Comme dans le cas de Pu O_{2-x}, la courbe $h^M_{O_2}$ (O/U+Pu) présente trois parties distinctes (Figure 33) :

- entre 1,70 < O/M < 1,75, la variation de $h^M_{O_2}$ est rapide.
- Entre 1,75 < O/M < 1,86, la variation est faible et les valences moyennes du plutonium pour les limites de cette zone sont respectivement 3,5 et 3,65, ce qui est tout à fait comparable aux valences correspondantes dans Pu O_{2-x} : 3,48 et 3,66; la valeur moyenne de $h^M_{O_2}$: - 210 Kcal/mole est la même dans les deux cas.
- Entre 1,86 (O/M) < 2, la variation de $h^M_{O_2}$ redevient rapide.

L'allure générale de cette courbe, assez semblable à celle de Pu O_{2-x} permet de supposer que pour les plus fortes teneurs en Pu dans les oxydes mixtes, on puisse retrouver différents domaines confirmant ainsi des travaux récents sur le diagramme ternaire U - Pu - O (39).

IV - TRAITEMENT STATISTIQUE

Nous avons essayé d'interpréter nos mesures expérimentales de $h^{M}_{O_2}$ (O/Pu) par un modèle de thermodynamique statistique. Nous avons adapté au cas des oxydes de plutonium un modèle qu'Atlas a récemment mis au point et appliqué aux oxydes de cérium (50).

IV.1. Approche physique du modèle

IV.1.1. Nature des défauts dans Pu O_{2-x}

Les mesures de densité effectuées par Atlas (18) ont montré que les défauts principaux dans Pu O_{2-x} étaient des lacunes d'oxygène.

Nous admettons en conséquence, que le réseau des Pu est parfait et que le réseau des O est lacunaire. De plus, nous faisons l'hypothèse que ces lacunes sont une fois ionisées et portent une charge positive par rapport à un site anionique normal, et qu'il existe, pour conserver la neutralité électrique, des cations réduits Pu^{3+} qui portent une charge négative par rapport à un site cationique normal.

IV.1.2. Répartition des lacunes et des cations réduits

L'hypothèse fondamentale du modèle d'Atlas est qu'il existe dans le cristal non-stoechiométrique Pu O_{2-x} des zones dans lesquelles les lacunes ou les cations réduits sont uniformément répartis. Ces régions ont donc des distances lacune-lacune ou cation réduit-cation réduit constantes.

Il est possible de diviser ces régions en volumes polygonaux identiques, contigus, centrés sur chaque défaut et que l'on assimile à des sphères tangentes, appelées enveloppes; ces volumes ainsi définis contiennent tous le même nombre de sites anioniques $C_A - i$ ou cationique $C_M - j$, qui est la constante d'enveloppe.

Cela entraîne que dans les zones où la densité de lacunes est grande, la constante d'enveloppe est petite et vice-versa; celle-ci peut varier, par valeurs entières entre les valeurs extrêmes C_A et $C_A - L_v$ qui correspondent respectivement aux régions de densité les plus faibles et les plus élevées.
Le nombre total de lacunes de constante $C_A - i$ est représenté par n_i.

On définit de la même façon une constante d'enveloppe $C_M - j$ pour les cations réduits, variant de C_M à $C_M - L_e$. Le nombre total de cations réduits de constante $C_M - j$ est représenté par m_j.

IV.2. Fonction de partition

Considérons un cristal contenant N_v lacunes, on peut déduire l'ensemble de ses propriétés thermodynamiques à partir de sa fonction de partition Q_1.

Pour l'établir, nous partons d'un état standard, celui du cristal parfait, contenant N atomes de Pu et 2 N atomes d'oxygène où N est le nombre d'Avogadro.

Soit Q_2 la fonction de partition pour cet état standard, on démontre que :

$$Q_2 = (q_{Pu})^N \times (q_{ox.})^{2N}$$

où q_{Pu} et $q_{ox.}$ représentent, à une constante près, les fonctions de partition de vibration d'un Pu^{4+} et d'un O^{--}.

L'introduction de N_v lacunes a pour conséquences :

a) de modifier $(q_{ox.})^{2N}$ en $(q'_{ox.})^{2N-N_v}$ où $q'_{ox.}$ est la fonction de partition de vibration moyenne d'un O^{--} dans le cristal non-stoechiométrique.

b) De décaler tous les niveaux énergétiques du cristal de la même quantité d'énergie E, due à l'introduction des lacunes et que l'on peut décomposer en un terme de formation et un terme d'interaction.

c) De réduire N_v Pu^{4+} en Pu^{3+}; nous admettons que la fonction de partition de vibration des N ions Pu n'en est pas modifiée.

Par conséquent :

$$Q_1 (N_v, V, T) = \sum_E (q_{Pu})^N \times (q'_{ox.})^{2N-N_v} \times \Omega(E)\, e^{-\frac{E}{kT}}$$

où la somme est étendue à toutes les valeurs de E.
Ω est le nombre de complexions de même valeur de E.

On voit donc que :

$$Q_1 = Q_2 \times \sum_E \frac{(q'_{ox.})^{2N-N_v}}{(q_{ox.})^{2N}} \times \Omega(E)\, e^{-\frac{E}{kT}}$$

ce qui permet de définir la fonction de partition des défauts par :

$$Q_v = \sum_E \frac{(q'_{ox.})^{2N-N_v}}{(q_{ox.})^{2N}} \times \Omega(E)\, e^{-\frac{E}{kT}}$$

IV.3. Calcul de E

Ainsi que nous l'avons vu plus haut, nous admettons que la variation d'énergie E provoquée par la création et la répartition des défauts dans un cristal non-stoechiométrique se décompose en deux termes indépendants : l'un de formation, l'autre d'interaction.

IV.3.1. Energie de formation

Nous représentons par $\bar{e}_f$ l'énergie nécessaire pour :

- extraire un atome d'oxygène du cristal,
- le transférer dans la phase gazeuse,
- créer une lacune une fois ionisée et un cation Pu^{3+} ne présentant aucune interaction entre-eux.

Nous admettons que $\bar{e}_f$ est indépendant de la composition. En conséquence, l'énergie de formation de N_v lacunes s'écrit :

$$N_v \bar{e}_f$$

IV.3.2. Energie d'interaction

L'énergie d'interaction est calculée en supposant qu'elle est principalement de nature coulombienne. Cette hypothèse est sans doute très restrictive car elle conduit à négliger les effets de distortion et de polarisation qui peuvent être importants (51).

Pour un défaut donné, cette énergie dépend :

- de la constante d'enveloppe de la lacune ou du cation réduit : plus la constante est faible, plus l'énergie est élevée et vice-versa,

- de la distance entre les différents types de défauts.

On calculera successivement les énergies de répulsion lacune-lacune, cation réduit-cation réduit et l'énergie d'attraction lacune-cation réduit.

IV.3.2.1. Energie de répulsion lacune-lacune

L'énergie totale de répulsion d'une lacune varie suivant les zones considérées du cristal, comme on vient de le voir au paragraphe précédent. On suppose que celle-ci peut prendre une série de valeurs discontinues u_o, $u_1 \ldots u_i \ldots$

a) Calcul de u_o

u_o est l'énergie de répulsion par lacune dans la zone de densité la plus faible, correspondant à la constante d'enveloppe la plus élevée C_A. La distance r entre deux lacunes est alors d_o ; si $r > d_o$, on néglige l'énergie de répulsion. d_o peut donc être considéré comme le rayon du volume d'interaction d'une lacune, qui est indépendant de la densité en lacunes, donc de la constante d'enveloppe.

d_o est égal au diamètre de l'enveloppe de constante C_A; le volume d'interaction contient donc 8 C_A sites anioniques ou 8 lacunes de constante C_A. Chacune de celles-ci est entourée de 7 autres lacunes à la distance d_o . Dans ces conditions u_o est donné par :

$$u_o = \frac{7\, e^2}{2\, k_o\, d_o}$$

où k_o est la constante di-électrique statique d'un cristal contenant $\frac{N}{C_A}$ lacunes.

Le facteur 2 vient de ce que l'énergie est rapportée à une seule lacune.

Pu O_{2-x} ayant une structure type fluorine, il y a 8 sites anioniques par maille, soit une moyenne de $\frac{8}{C_A}$ sites vacants par maille. a étant le paramètre, le volume de l'enveloppe est alors $\frac{C_A\ a^3}{8}$ et le volume d'interaction est $C_A\ a^3$, or:

$$C_A\ a^3 = \frac{4}{3}\ \pi\ d_o^3$$

$$d_o = a\ (\frac{3\ C_A}{4\pi})^{1/3}$$

En remplaçant d_o dans l'expression de u_o, on trouve :

$$u_o = \frac{7\ e^2}{2\ k_o\ a}\ (\frac{4\pi}{3C_A})^{1/3}$$

b) Calcul de u_i

Dans le cas général d'un niveau d'énergie u_i, la constante d'enveloppe est $C_A - i$, le volume d'interaction reste bien entendu le même.

On trouve :

$$u_i = \frac{e^2}{2\ k_i\ a}\ (\frac{4\ \pi}{3\ (C_A - i)})^{1/3}\ \frac{7\ C_A + i}{C_A - i}$$

où k_i est la constante di-électrique d'un cristal contenant $\frac{N}{C_A - i}$ lacunes.

Si on néglige i devant 7 C_A, ce que l'on peut faire comme on le verra dans l'application, u_i s'exprime alors en fonction de u_o et on obtient :

$$u_i = \frac{k_o}{k_i}\ (\frac{C_A}{C_A - i})^{4/3} \times u_o$$

IV.3.2.2. Energie de répulsion cation réduit-cation réduit

Nous désignons par ε l'énergie de répulsion entre cations réduits . L'expression de ε est établie de la même façon que pour u en utilisant la notion de constante d'enveloppe relative aux cations réduits. En particulier le niveau fondamental ε_o, que l'on choisit égal à u_o, correspond à une constante C_M et le niveau ε_i à $C_M - i$.

On trouve :

$$\varepsilon_i = \frac{e^2}{2 k_i a} \left(\frac{2\pi}{3(C_M - i)}\right)^{1/3} \frac{7 C_M + i}{C_M + i}$$

ou $$\varepsilon_i = \frac{k_o}{k_i} \left(\frac{C_M}{C_M - i}\right)^{4/3} \times u_o$$

IV.3.2.3. Energie d'attraction lacune-cation réduit

On admet, pour le calcul de l'énergie d'attraction lacune-cation réduit, que les cations réduits sont répartis uniformément dans le cristal. Cela permet d'obtenir le nombre de paires de lacune-cation réduit : N_{ve}.

On définit le volume d'interaction lacune-cation réduit par l'énergie d'attraction minimale d'une telle paire, que l'on prend égale à u_o.

Dans ce cas, le volume d'interaction contient $4 C_A$ sites cationiques et $\frac{4 C_A N_v}{N}$ cations réduits. Le nombre total de paires dans le cristal est alors :

$$N_{ve} = \frac{4 C_A N_v^2}{N}$$

On admet que l'énergie, pour une paire, possède une valeur moyenne $\bar{e}_{ve}$, celle-ci peut en principe être calculée ou obtenue à partir des données expérimentales.

IV.4. Calcul de Ω

Nous admettons que le nombre de complexions Ω est égal au produit du nombre de complexions de chaque type de défauts considérés :

$$\Omega = \Omega_v \times \Omega_e$$

Ω_v s'obtient par la relation :

$$\Omega_v = \prod_{i=o}^{L_v} \Omega_{v(i)}$$

où $\Omega_{v(i)}$ est le nombre de manières de répartir n_i lacunes d'énergie u_i , lorsque toutes les lacunes de niveau inférieur sont déjà placées.

Le calcul de $\Omega_{v(i)}$ est fondé sur l'hypothèse que les lacunes sont réparties au hasard et excluent $C_A - i$ sites.

Ainsi $\Omega_{v(o)} = 2N(2N - C_A) \ldots (2N - (n_o - 1)\, C_A) \times \frac{1}{n_o!}$

$$\Omega_{v(o)} = \frac{C_A^{n_o} \left(\frac{2N}{C_A}\right)!}{n_o! \left(\frac{2N}{C_A} - n_o\right)!}$$

Le calcul de $\Omega_{v(1)}$ est identique, en tenant compte du fait que $n_o C_A$ positions anioniques sont déjà occupées et qu'il ne reste plus que $2N - n_o\, C_A$ sites disponibles.

$$\Omega_{v(1)} = \frac{(C_A - 1)^{n_1} \left(\frac{2N - C_A n_o}{C_A - 1}\right)!}{n_1! \left(\frac{2N - C_A\, n_o}{C_A - 1} - n_1\right)!}$$

D'une façon générale :

$$\Omega_{v(i)} = \frac{(C_A - i)^{n_i} \, w_i \, !}{n_i \, ! \, (w_i - n_i)!}$$

où $$w_i = \frac{2N + (C_A - i)\, n_i - \sum_{j=o}^{i} (C_A - j)\, n_j}{C_A - i}$$

Par conséquent le nombre de complexions pour l'ensemble des lacunes est donné par la relation :

$$\Omega_v = \prod_{i=o}^{L_v} \Omega_{v(i)} = \prod_{i=o}^{L_v} \frac{(C_A - i)^{n_i} w_i \, !}{n_i \, ! \, (w_i - n_i)!}$$

et pour l'ensemble des cations réduits :

$$\Omega_e = \prod_{i=o}^{L_e} \frac{(C_M - i)^{m_i} \, w'_i \, !}{m_i \, ! \, (w'_i - m_i)!}$$

où $$w'_i = \frac{N + (C_M - i)\, m_i - \sum_{j=o}^{i} (C_M - j)\, m_j}{C_M - i}$$

IV.5.1. Traitement thermodynamique

La fonction de partition des défauts Q_v s'écrit maintenant :

$$Q_v = \sum_i \Omega_{ve(i)} \frac{(q'_{ox.})^{2N-N_v}}{(q_{ox.})^{2N}} \times \exp -\left[(N_v \bar{e}_f + \Sigma n_j u_j + \Sigma m_k \epsilon_k + N_{ve} \bar{e}_{ve}) / kT \right]$$

où $j = 0,1 \ldots L_v$

$k = 0,1 \ldots L_e$

La sommation est effectuée sur toutes les distributions des n_j et des m_k.

Si μ_A est le potentiel chimique d'un anion dans le cristal imparfait, nous pouvons écrire, d'après les relations classiques de la thermodynamique que :

$$\mu_A = \left(\frac{\partial F}{\partial N_A}\right)_{T.V.N}$$

où F est l'énergie libre d'Helmholtz

avec $\mu_A = \mu^\circ_A + kT \log a_A$

$\mu_{O_2} = \mu^\circ_{O_2} + kT \log P_{O_2}$

et $N_A = 2N - N_V$

or $F = - kT \log Q_1 = - kT (\log Q_2 + \log Q_V)$

donc $\mu_A = kT \left(\frac{\partial \log Q_V}{\partial N_V}\right)_{T.V.N} = \frac{1}{2} (\mu^\circ_{O_2} + kT \log P_{O_2})$

ou $g^M_{O_2} = RT \log P_{O_2} = 2 RT \frac{\partial \text{Log } Q_V}{\partial X} - \mu^\circ_{O_2}$

avec $X = \frac{N_V}{N}$ où N est le nombre d'Avogadro.

IV.5.2. Dérivation de l'équation d'équilibre

La dérivation de la fonction de partition peut être simplifiée :

a) par l'application de l'approximation de Stirling,

b) en remplaçant Q_V par son terme maximum.

Ce terme, qui correspond à la distribution la plus probable des défauts sur les différents niveaux d'énergie, peut être déterminé à partir des équations suivantes :

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{\partial \log \text{ terme } Q_v}{\partial n_i} = 0 \\ \text{où } i = 0,1 \ldots L_v \\ \dfrac{\partial \log \text{ terme } Q_v}{\partial m_i} = 0 \\ \text{où } i = 0,1 \ldots L_e \end{array}\right\} \text{I}$$

Compte-tenu des 2 conditions suivantes :

$$\left\{\begin{array}{l} \sum_{i=o}^{L_v} n_i = N_v \\ \sum_{i=o}^{L_e} m_i = N_e \end{array}\right.$$

le système I prend la forme :

$$\log (C_A - i) - \log \frac{x_i}{W_i} + \alpha_v - \frac{U_i}{RT} + \sum_{j=i}^{L_v} \left(\frac{C_A - i}{C_A - j}\right) \log \left(1 - \frac{x_j}{W_j}\right) = 0$$

où $i = 0,1 \ldots L_v$

$$\log (C_M - i) - \log \frac{y_i}{W'_i} + \alpha_e - \frac{E_i}{RT} + \sum_{j=i}^{L_e} \left(\frac{C_M - i}{C_M - j}\right) \log \left(1 - \frac{y_j}{W'_j}\right) = 0$$

où $i = 0,1 \ldots L_e$ et où α_v, α_e, β_v et β_e sont des multiplicateurs de Lagrange avec :

$$n_i = x_i N \qquad w_i = W_i N \qquad u_i = U_i/N$$
$$m_i = y_i N \qquad w'_i = W'_i N \qquad \epsilon_i = E_i/N$$

On peut donc calculer $g^M_{O_2}$ qui se met sous la forme :

$$g^M_{O_2} = A - TB$$

où $A = \bar{H}^{M}_{O_2} = -2\ (\bar{E}_f + 8C_A X \bar{E}_{ve} + U_o \sum_{i=o}^{L_v} D_i (\frac{C_A}{C_A - i})^{4/3} + U_o \sum_{i=o}^{L_e} D'_i (\frac{C_M}{C_M - i})^{4/3})$

avec $\bar{E}_f = \bar{e}_f \times N$

$\bar{E}_{ve} = \bar{e}_{ve} \times N$

$D_i = (\frac{\partial x_i}{\partial X})_{T,V,N}$ $\qquad$ $D'_i = (\frac{\partial y_i}{\partial X})_{T,V,N}$

L'enthalpie molaire partielle de mélange de l'oxygène peut être calculée par ordinateur en fixant la valeur de plusieurs paramètres comme nous le verrons dans le paragraphe suivant.

IV.6. Application

IV.6.1. Paramètres C_A, C_M, L_v, L_e

C_A et C_M représentent respectivement le nombre de sites anioniques et cationiques relatif à une lacune ou à un cation réduit dans l'état fondamental u_o ou ε_o. Nous avons choisi $C_A = 60$, donc $C_M = \frac{C_A}{2} = 30$ et $L_v = 56$, $L_e = \frac{L_v}{2} = 28$; en d'autres termes, si nous avons un cristal contenant plus de 60 sites anioniques par lacune, les énergies de répulsion seront négligeables. Dans ces conditions et en tenant compte des limites de variations des indices j et k dans l'expression de Q_v, les limites de variation de la composition O/Pu seront fixées par : $x_1 = \frac{2}{C_A} = \frac{2}{60} = 0{,}033$ soit $Pu\ O_{1,967}$

$x_2 = \frac{2}{C_A - L_v} = 0{,}5$ soit $Pu\ O_{1,5}$

La valeur de $L_v = 56$ est prise suffisamment grande de façon à couvrir un grand nombre de cas et en particulier de compositions; il ne paraît pas utile de prendre une valeur de L_v

supérieure car cela signifierait qu'il existe une lacune pour moins de 4 sites anioniques et dans ce cas, il n'est pas certain que ce modèle soit toujours valable; d'autre part le modèle de thermodynamique statistique n'est valable que dans un domaine monophasé et nous savons que pour Pu O_{2-x} le domaine monophasé de structure cubique à faces centrées varie de x = o à x ≃ 0,30; au delà nous traversons successivement des domaines biphasés et des domaines ayant des structures cristallographiques différentes.

La valeur calculée de U_o est 2500 calories en prenant la valeur moyenne de 35 pour la constante diélectrique.

Les deux paramètres $\bar{E}_f$ et $\bar{E}_{ve}$ ne sont pas calculés à priori mais obtenus à partir de deux valeurs expérimentales de $h^M_{O_2}$ que l'on reporte dans l'équation précédente; ces valeurs expérimentales correspondent aux compositions O/Pu = 1,8 et O/Pu = 1,9.

IV.6.2. Résultats

Le modèle a été appliqué au calcul de l'enthalpie molaire partielle de mélange de l'oxygène pour la température de 1100°C. Les résultats expérimentaux et calculés sont portés sur la Figure (34).

Nous avons un bon accord pour la zone de composition 1,77 < O/Pu < 1,97. Dans la zone Pu $O_{1,70}$ - Pu $O_{1,77}$ les résultats expérimentaux et calculés divergent légèrement, mais ont cependant la même allure de variation. A partir de la composition O/Pu = 1,70 il n'y a plus accord. On peut penser

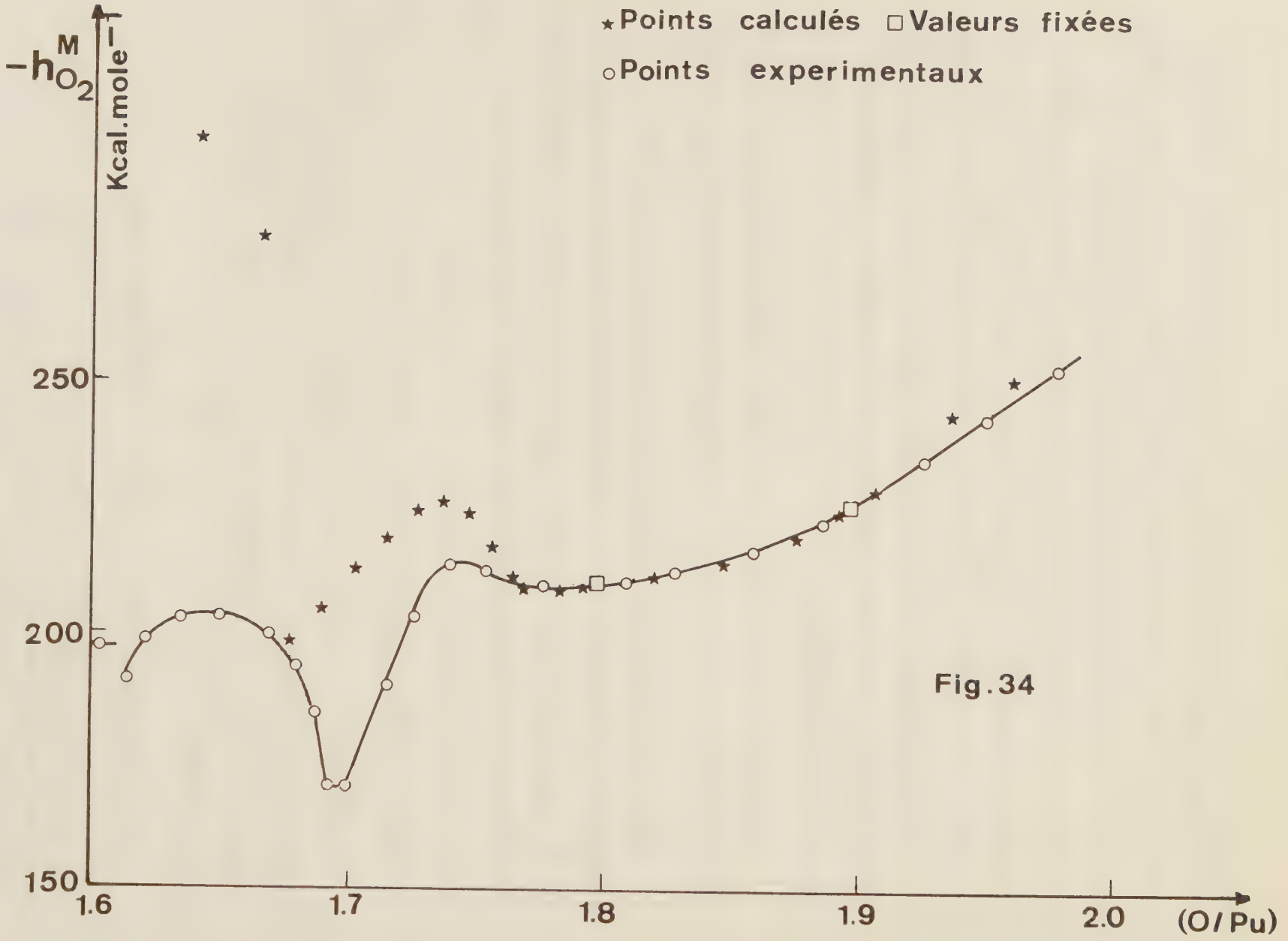

★Points calculés □Valeurs fixées
○Points experimentaux
$-h^{M}_{O_2}$
Kcal.mole^{-1}
250
200
150
1.6
1.7
1.8
1.9
2.0
(O/Pu)

Fig.34

que pour les grands écarts à la stoechiométrie, les lacunes ne sont plus isolées, et qu'il se produit des réarrangements locaux dont il n'est pas tenu compte dans ce modèle ; cela pourrait être une explication de la divergence entre nos mesures et les calculs.

CONCLUSION

L'étude thermodynamique que nous avons effectuée sur les oxydes de plutonium et les oxydes mixtes uranium-plutonium a permis de dégager un certain nombre de résultats :

a) nous avons pu mesurer directement les enthalpies molaires partielles de mélange de l'oxygène dans ces composés à l'aide d'un microcalorimètre à haute température du type TIAN-CALVET, alors qu'on ne disposait auparavant que de valeurs indirectes, non seulement imprécises, mais contradictoires.

L'allure de la courbe $h^M_{O_2}$ (O/Pu) est voisine de celle des oxydes de cérium ainsi qu'on pouvait s'y attendre.

L'étalonnage chimique par oxydation du thorium a été confirmé par des mesures à la bombe camorimétrique de l'enthalpie de formation de Pu_2O_3.

b) Nous avons déduit de la courbe $h^M_{O_2}$ (O/Pu) un nouveau diagramme de phases du système Pu - O à haute température, caractérisé par un étroit domaine biphasé, centré sur la composition O/Pu = 1,70 et qui permet d'expliquer le passage de la phase Pu O_{2-x} cubique à faces centrées à la phase α cubique centrée. Ce diagramme a été confirmé par de récentes études de rayons X à haute température effectuées par Boivineau.

c) Nous avons mesuré le coefficient de diffusion chimique $\tilde{D}$ dans Pu O_{2-x} à 1100°C, grandeur qu'il était nécessaire de connaître pour justifier l'utilisation des résultats microcalorimétriques; à partir des valeurs de $\tilde{D}$, nous avons également

calculé le coefficient d'autodiffusion de l'oxygène D_O^* dans Pu O_{2-x}, qui était jusqu'ici inconnu.

d) Nous avons essayé d'interpréter nos mesures expérimentales de $h_{O_2}^M$ en utilisant un modèle de thermodynamique statistique élaboré par Atlas pour les oxydes de cérium. L'accord obtenu est satisfaisant.

BIBLIOGRAPHIE

(1) T.L. MARKIN, M.H. RAND , in Thermodynamics I, I.A.E.A Vienne, 1966 , p. 145

(2) L.M. ATLAS, G.J. SCHLEHMAN, in Thermodynamics II, I.A.E.A. Vienne, 1966, pp. 407/421

(3) Technical Reports, Series n° 39, Vienne 1965 p. 29

(4) Thermodynamics II , I.A.E.A., Vienne 1966, p. 473

(5) P. GERDANIAN, M. DODE , C.R. Acad.Sci., 1966 , t.262, p.796

(6) E. CALVET, H. PRAT, Récents progrès en microcalorimétrie, Dunod 1958.

(7) P. GERDANIAN, M. DODE, J.Chim. Phys., 1965, p. 1010

(8) E.J HUBER, C.E. HOLLEY, E.M. MEIERKORD J. Am.Chem.Soc. 74 , 1952, p. 3406

(9) G. DEAN, Plutonium 1965, Chapman et Hall, Londres 1967 pp. 806/827

(10) G. DEAN Communication personnelle

(11) R.C.L. MOONEY, W.H. ZACHARIASEN , The Transuranium elements National Nuclear Energy Series , Div. IV, 14 B, Mac Graw-Hill N.Y. 1949, p. 1442.

(12) H. ESSER, H. EUSTERBROOK, Arch. EISENHUTTWES , 14 , 341, 1941

(13) A. MARTIN , L. ARLES , Note C.E.A. N. 848, 1967

(14) Rapport C.E.A. 3501.

(15) F. SCHMITZ , non publié.

(16) C.E. Mac NEILLY, J. Nucl. Mat. , 11 , 1964, pp. 53/58.

(17) F.A. KROGER, H.J. VINK, Solid State Physics , 3 , Academic Press , N.Y. , 1956 , pp. 307/435.

(18) L.M. ATLAS et Al. , J. Am.Ceram.Soc., 49 , (11) , 1966 , p.624.

(19) K.W LAY, J. Am. Ceram; Soc , 53, (7), 1970, pp. 369/373.

(20) J. CRANK, The Mathematics of diffusion , Oxford at the Clarendon Press , 1956, p. 149.

(21) R. LINDNER et Al. , Plutonium as a reactor fuel. I.A.E.A. Vienne, 1967 , p. 265

(22) CARSLAW et JAEGER , Conduction of heat in solids , Oxford , p. 369

(23) J.F MARUCCO, P. GERDANIAN, M. DODE , J. Chim. Phys. 67 n° 5, 1970, pp. 906/913.

(24) S. ARONSON, J.E. RULLI, B.E. SCHANER. J. Chem. Phys. 35 , 1961, pp. 1382/1388.

(25) T.B. LINDEMER, R.A. BRADLEY, J.Nucl.Mat.,41 , 1971 pp. 293/302.

(26) L.E.J. ROBERTS , Résultats non publiés

(27) E.R. GARDNER, T.L. MARKIN, R.S. STREET, J.Inorg.Nucl.Chem. 27 , 1965 , p. 541.

(28) T.D. CHIKALLA, C.E. Mac NEILLY, R.E. SKAVDAHL, J. Nucl. Mat, 12 , 1964 , p. 131.

(29) C. SARI, U. BENEDICT, H. BLANK, Thermodynamics of nuclear matérials , I.A.E.A. Vienne 1968, 1967, pp. 587/611.

(30) P. CHEREAU, G. DEAN, P. GERDANIAN, C.R. Acad.Sci.Paris, t. 272 , pp. 512/515.

(31) L.E.J. ROBERTS, T.L. MARKIN , Proc.Br.Ceram.Soc. n° 8 pp. 201/217.

(32) T.L. MARKIN, R.J. BONES, E.R. GARDNER. Communication privée.

(33) G. ROULLET, Thèse Orsay , 1971.

(34) J.C. BOIVINEAU et Al. , à paraître.

(35) D.J.M. BEVAN, J. KORDIS, J. Inorg.Nucl.Chem. , 1964, 26 , pp. 1509/1523.

(36) J. CAMPSERVEUX, P. GERDANIAN , à paraître.

(37) K.K. KELLEY, Bull.US Bur.Mines , 1949, n° 407.

(38) Technical Reports Series , N° 79 Vienne 1967 , pp. 28/30.

(39) G. DEAN et Al. , Plutonium , 1970, 2 , pp. 753/757.

(40) N.H. BRETT, AERE, R. 4689, 1964.

(41) N.H. BRETT, A.C. FOX, J.Inorg.Nucl.Chem., 1966 , 28 , pp. 1191 1205.

(42) T.L. MARKIN, R.S. STREET, J. Inorg.Nucl.Chem, 1967 , 29 , pp. 2265/2280.

(43) C. SARI, U. BENEDICT, H. BLANK, J.Nucl.Mat. , 1970, 35 , pp. 267/277.

(44) N.H. BRETT, L.E. RUSSELL, Trans. Br.Ceram. Soc. 1963 , 62, p. 97.

(45) T.L. MARKIN, E.J. Mac IVER, Proc. 3e Int. Conf. on Pu. Londres , 1965 , p. 845

(46) S. ARONSON , J.C. CLAYTON. J. Chem.Phys.,1964, 35 , p. 749.

(47) B.T.M. WILLIS , Proc.Br.Ceram.Soc. n° 1 , 1964, p.9

(48) B.T.M. WILLIS , Journal de Physique , 1964, p. 431

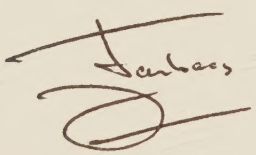
(49) J.S. ANDERSON , Proc.Roy.Soc. , A 185, 1946, p. 69

(50) L.M. ATLAS , J. Phys. Chem. Solids , 29, 1968 , p. 91

(51) The Chemistry of extended defects in non-metallic solids. LE ROY EYRING , M. O'KEEFFE , North Holland publishing company , 1970 , p. 441.

Manuscrit reçu le 30 octobre 1972

Vu et approuvé

ORSAY, le 19 juin 1972

Le Vice-Président du Centre d'Orsay